

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901T025 Přírodovědné inženýrství (PI), zaměření
modelování

Laboratorní výzkum elektoredukce chlorovaných uhlovodíků

Laboratory research of electroreduction of chlorinated hydrocarbons

Diplomová práce

Autor: **Lucie Cádrová**
Vedoucí práce: Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D.
Konzultant: doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

v Liberci, 18. 5. 2012

Zadání!!!

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Poděkování patří všem spolupracovníkům a přátelům, kteří byli nápomocni při vzniku této práce.

Velký dík patří vedoucímu této práce Ing. Jaroslavu Noskovi, Ph.D. za vstřícný přístup, ochotu a dobrou náladu při realizaci všech laboratorních experimentů.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat všem svým blízkým za podporu při tvorbě této práce a za jejich nezdolný optimismus.

Abstrakt

Obsahem diplomové práce je studium sanační metody in-situ chemické redukce za pomoci elektrického pole.

V teoretické části je zpracována rešerše, která se zabývá elektrokinetickými jevy v laboratorních experimentech, mechanismem elektrochemické redukce chlorovaných uhlovodíků a využitelností různých materiálů pro tuto metodu.

V praktické části je popsáno řešení laboratorních testů, které zahrnuje navržení a sestavení experimentálních aparatur, provedení vlastních experimentů a souhrn nejdůležitějších výsledků. Celkem byly sestaveny dvě různá experimentální zařízení: akvariové testy pro sledování dosahu redukčního prostředí ve vzdálenosti od elektrody a soustava promíchávaných reaktorů pro studium rozkladu chlorovaných uhlovodíků v elektrickém poli.

Přínosem práce je ověření navození redukčního prostředí v akváriu pro tři různé materiály elektrod a charakterizace průběhu jejich chování. V soustavě reaktorů byla zjištěna redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí elektrického pole. Další výzkum by měl být zaměřen na hledání dalších materiálů elektrod a optimalizaci provozních parametrů.

Klíčová slova: elektroredukce, elektrokinetické děje, chlorované uhlovodíky, materiál elektrod

Abstract

The aim of the diploma thesis is the investigation of a in-situ remediation by electrochemical reduction.

The theoretical background research covers electro-kinetic phenomena occurring in the laboratory experiments, the mechanism of electrochemical reduction of chlorinated hydrocarbons, usability of various materials for this method.

The experimental part covers the approach to the laboratory tests, which includes the design and construction of the experimental setup, description of the actual experiments and the summary of the most significant results. Two different experimental setups were used: aquarium test to study the distribution of reductive environment between the electrodes, and a system of mixed reactors to study the degradation of chlorinated hydrocarbons in the electric field.

The main contribution of this work is a successful creation of reductive environment in the aquarium with three different electrode materials, and characterization of their behavior. Reduction of chlorinated hydrocarbons in the system of mixed reactors with electric field was also successful. Next research should focus on additional materials for the electrodes and optimization of the process parameters.

Key words: electrochemical reduction, electrokinetic phenomena, chlorinated hydrocarbons, electrode material

Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Obsah	7
Seznam použitých zkratk.....	9
Seznam obrázků a grafů.....	10
Seznam tabulek.....	12
Úvod.....	13
1 Teoretická část	14
Princip in-situ sanační metody	14
1.1.1 Elektrokinetické jevy	15
1.1.2 Elektrolytické jevy	20
Kontaminanty odbouratelné elektroredukci	32
2 Praktická část	37
2.1 Akváriové testy.....	38
2.1.1 Popis experimentu	39
2.1.2 Test č.1: ocel.....	40
2.1.3 Test č.2: korozivzdorná (nerezová) ocel.....	40
2.1.4 Test č. 3: titan.....	41
2.2 Reaktorové testy	41
2.2.1 Popis experimentu	42
2.2.2 Experiment Reaktor 1	43
2.2.3 Reaktorový test 2	44
2.2.4 Reaktorový test 3	44
3 Výsledky a diskuze.....	46
3.1 Akváriové testy.....	46
3.1.1 Akváriový test 1.....	46
3.1.2 Akváriový test 2.....	49
3.1.3 Akváriový test 3.....	51

3.1.4	Shrnutí	54
3.2	Reaktorové testy	55
3.2.1	Reaktor 1	55
3.2.2	Reaktor 2	61
3.2.3	Reaktor 3	68
3.2.4	Shrnutí	76
4	Závěr	77
	Použitá literatura a zdroje	79
	Přílohy	81
	Příloha 1 – Akváriové testy	81
	Příloha 2 – Reaktorové testy	84

Seznam použitých zkratek

CIU	chlorované uhlovodíky
PCE	tetrachlorethylen
TCE	trichlorethylen
DCE	dichlorethylen
VC	vinylchlorid
DNAPL	„dense non-aqueous phase liquids“ – těžká nevodná fáze CIU
pH	záporný logaritmus aktivity volných vodíkových kationtů
ORP	oxidačně-redukční potenciál
Cond	vodivost
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostním detektorem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1:	Elektrická dvojvrstva	16
Obr. 2:	Schéma elektrokinetických jevů [13]	18
Obr. 3:	Příklad polarizační křivky [4]	21
Obr. 4:	Průběh hydrogenolýzy tetrachlorethylenu[6].....	24
Obr. 5:	Schéma reakce elektroredukce.....	25
Obr. 6:	Souhrnné schéma reakce vstup - výstup	25
Obr. 7:	Lokalita Hořice s aplikovanými elektrodami:	27
Obr. 8:	Detail struktury prachovitého jílu	29
Obr. 9:	Polarizační křivky a) anody; b) katody [4]	30
Obr. 10:	Pokles PCE na anodě [4].....	31
Obr. 11:	a) Pokles PCE na katodě; b) meziprodukty DCE a TCE [4]	31
Obr. 12:	Pokles koncentrací PCE při duálním zapojení a vývoj meziproduktů TCE a DCE [4].....	31
Obr. 13:	Srovnání jednotlivých uspořádání [4]	32
Obr. 14:	Schéma a) trichlorethylenu b) tetrachlorethylenu	34
Obr. 15:	Struktura dichlorethylenu: a) 1,2 - cis DCE; b) 1,2 - trans DCE; c) 1,1 DCE	35
Obr. 16:	Struktura vinylchloridu.....	35
Obr. 17:	Struktura ethenu	36
Obr. 18:	Struktura ethanu	36
Obr. 19:	Stabilitní diagram pH-ORP vody [18].....	38
Obr. 20:	Schéma akváriového testu	39
Obr. 21:	Schéma rozmístění vrtů	40
Obr. 22:	Reaktorové uspořádání.....	42
Obr. 23:	Graf elektrického proudu I v čase (ocel)	46
Obr. 24:	Vývoj pH v čase (ocel).....	47
Obr. 25:	Vývoj ORP v čase (ocel)	47
Obr. 26:	Vývoj vodivosti v čase (ocel)	48
Obr. 27:	Ocelové elektrody v den ukončení pokusu	48
Obr. 28:	Graf proudu I v čase (koroziivzdorná ocel)	49
Obr. 29:	Vývoj pH v čase (koroziivzdorná ocel).....	49
Obr. 30:	Vývoj ORP v čase (koroziivzdorná ocel)	50
Obr. 31:	Vývoj vodivosti v čase (koroziivzdorná ocel).....	50
Obr. 32:	Koroziivzdorné elektrody v den ukončení pokusu	51
Obr. 33:	Graf procházejícího proudu I v čase (titan).....	51
Obr. 34:	Vývoj pH v čase (titan).....	52
Obr. 35:	Vývoj ORP v čase (titan)	52
Obr. 36:	Vývoj vodivosti v čase (titan).....	53
Obr. 37:	Titanové elektrody v den ukončení pokusu	53
Obr. 38:	Vývoj pH v závislosti na čase	55
Obr. 39:	Vývoj vodivosti v závislosti na čase	56
Obr. 40:	Graf závislosti poklesu reálné koncentrace cis-1,2-DCE a PCE v čase.....	57
Obr. 41:	Graf závislosti poklesu normované koncentrace cis-1,2-DCE a PCE v čase	57
Obr. 42:	Graf závislosti reálných hodnot koncentrace meziproduktů v čase	58
Obr. 43:	Graf závislosti normovaných hodnot koncentrace meziproduktů v čase	58

Obr. 44:	Stav ocelových elektrod po skončení experimentu	61
Obr. 45:	Aparatura a) před spuštěním, b) v čase $t=35$ dní.....	61
Obr. 46:	Graf vývoje pH v závislosti na čase.....	62
Obr. 47:	Graf vývoje vodivosti v závislosti na čase.....	62
Obr. 48:	Vývoj proudu (mA) a napětí (V) v čase.....	63
Obr. 49:	Vývoj reálné koncentrace PCE v čase.....	63
Obr. 50:	Vývoj normované koncentrace PCE v čase	64
Obr. 51:	Vývoj meziproduktů u kladné elektrody – normované koncentrace.....	64
Obr. 52:	Vývoj meziproduktů u záporné elektrody – normované koncentrace	65
Obr. 53:	Vývoj meziproduktů ve slepém reaktoru – normované koncentrace.....	65
Obr. 54:	Stav ocelových elektrod po skončení experimentu	67
Obr. 55:	Vývoj pH v závislosti na čase	68
Obr. 56:	Vývoj ORP v závislosti na čase	69
Obr. 57:	Vývoj napětí a proudu v závislosti na čase.....	69
Obr. 58:	Vývoj pH v závislosti na čase	70
Obr. 59:	Vývoj ORP v závislosti na čase.....	70
Obr. 60:	Vývoj napětí a proudu v závislosti na čase.....	71
Obr. 61:	Pokles reálné koncentrace PCE v čase	71
Obr. 62:	Pokles normované koncentrace PCE v čase.....	72
Obr. 63:	Vývoj meziproduktu TCE pro reaktor A – normovaná koncentrace	72
Obr. 64:	Vývoj meziproduktu TCE pro reaktor B – normovaná koncentrace.....	73
Obr. 65:	Stav ocelových elektrod po skončení experimentu – reaktor A	75
Obr. 66:	Stav ocelových elektrod po skončení experimentu - reaktor B	75

Seznam tabulek

Tab. 1:	Měřené hodnoty slepého vzorku v čase $t = 1$ den a $t = 61$ dní	59
Tab. 2:	Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích	60
Tab. 3:	Měření vzorků na ICP pro detekci míry rozkladu elektrod	59
Tab. 4:	Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích	66
Tab. 5:	Měření rozkladu elektrod na ICP - OES	73
Tab. 6:	Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích	74
Tab. 7:	Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 1 – standardní ocel.....	81
Tab. 8:	Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 2 – korozivzdorná ocel	82
Tab. 9:	Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 3 - titan.....	83
Tab. 10:	Hodnoty pH a vodivosti.....	84
Tab. 11:	Hodnoty proudu a napětí v čase	84
Tab. 12:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace	85
Tab. 13:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace.....	85
Tab. 14:	Hodnoty pH a vodivosti.....	86
Tab. 15:	Hodnoty proudu a napětí v čase	87
Tab. 16:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, kladný.....	88
Tab. 17:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r.koncentrace, záporný	89
Tab. 18:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, slepý	90
Tab. 19:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, kladný	91
Tab. 20:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, záporný.....	92
Tab. 21:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n.koncentrace, slepý	93
Tab. 22:	Hodnoty proudu a napětí v čase – reaktor A	94
Tab. 23:	Hodnoty proudu a napětí v čase – reaktor B	95
Tab. 24:	Hodnoty pH, vodivosti a ORP – reaktor A	96
Tab. 25:	Hodnoty pH, vodivosti a ORP – reaktor B	97
Tab. 26:	Hodnoty pH, vodivosti a ORP - slepý reaktor	98
Tab. 27:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, kladný A.....	99
Tab. 28:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, záporný A ..	100
Tab. 29:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, slepý	101
Tab. 30:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, kladný B.....	102
Tab. 31:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – r. koncentrace, záporný B ..	103
Tab. 32:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, kladný A....	104
Tab. 33:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, záporný A..	105
Tab. 34:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, slepý	106
Tab. 35:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, kladný B	107
Tab. 36:	Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – n. koncentrace, záporný B..	108

Úvod

Nešetrnou lidskou činností zejména v průmyslové oblasti a neuváženým nakládáním s toxickými látkami zůstalo mnoho lokalit se znečištěným horninovým prostředím. Široká škála kontaminantů ulpívá v horninách, půdách či je rozpuštěna v podzemních vodách, a to mnohdy i v oblastech určených pro shromažďování pitné vody. Tyto látky působí dlouhodobě negativně na živé organismy.

V průběhu let byla vyvinuta řada úspěšných sanačních metod pro dekontaminace lokalit založených na různých principech. Jedná se například o chemickou redukci (např. in-situ použití suspenzí nulmocného železa, biodegradace využívající syrovátku) a chemickou oxidaci (příkladem účinné látky může být manganistan draselný nebo Fentonovo činidlo). Jednou z důležitých podmínek účinnosti těchto metod je dobrá hydraulická vodivost sanovaných půd, která umožňuje efektivní injektáž dekontaminačních činidel, jejich dobrou distribuci horninovým prostředím a následný kontakt s kontaminantem.

A právě pro případ, kdy podmínka dobré propustnosti není splněna, je testována technologie, která bude účinná i v půdách málo propustných, jílech apod. Sanační metoda využívá elektrického pole pro uvolnění kontaminantu alokovaného v mikroskopických pórech horninového prostředí, popř. přímo k jeho rozkladu na netoxické nebo méně toxické produkty.

Hlavním přínosem předkládané práce bude prozkoumání dějů při aplikaci elektrického proudu, tzn. vliv této metody na elektrolytický rozklad chlorovaných uhlovodíků. Další motivací je možné navazující studium vlivu elektrického pole na migraci železných nanočástic, což je již laboratorně ověřeno pro snadno propustné půdy, např. štěrky a písky.

1 Teoretická část

Elektroredukční sanační metoda je založena na přivedení elektrického pole mezi elektrody instalované do horninového prostředí v místě výskytu kontaminace a následně využívá protékajících různě nabitých iontů pro redukci tohoto kontaminantu. Tento děj má potenciál i pro zefektivnění již ověřených sanačních technologií, např. podpoření biodegradace (využití mikroorganismů pro odstranění kontaminantů za vzniku kyslíku jako odpadní látky těchto mikroorganismů), popř. podpoření migračních schopností železných nanočástic. Základním činidlem aplikovaným při elektroredukci do horninového prostředí je elektrický proud, který je zdrojem elektronů zodpovědných za chemické děje v systému. Proto je tato metoda předurčena pro sanaci málo propustného horninového prostředí, kde je mimo jiné schopna uvolnit kontaminanty alokované v pórech horniny. Celý mechanismus zahrnuje dvě složky, jevy elektrokinetické a elektrolytické. Elektrokinetické jevy způsobují pohyb roztoku s kontaminantem horninovým prostředím nebo tekutinou. Elektrolytické jevy potom zprostředkovávají rozklad kontaminantu.

Elektrokinetické sanační metody jsou běžně využívány pro separaci a extrakci těžkých kovů, radionuklidů a organických kontaminantů ze saturovaných či nesaturovaných zemin, kalů, sedimentů a podzemních vod. V dnešní době probíhá intenzivní výzkum této ekonomicky výhodné in-situ remediace, která využívá přirozené vodivosti zeminy. Za pomoci elektrického pole je schopna odstranit kontaminanty z půdy. Cílem elektrokinetické remediace je zefektivnění migrace podpovrchových kontaminantů ve vloženém elektrickém poli díky elektroosmóze, elektromigraci a/nebo elektroforéze [1].

Princip in-situ sanační metody

In-situ chemické metody jsou založeny na principu vtláčení dekontaminačního činidla do horninového prostředí pomocí injektážního vrtu, který je veden ke kontaminované oblasti. Cílem je úprava horninového prostředí a podzemní vody na místě bez odtěžování kontaminované zeminy. Výhodou in-situ aplikace jsou nižší náklady ve srovnání s technologiemi využívajícími ex-situ sanačních postupů. Podle

druhu použitého činidla se metody dělí na oxidační nebo redukční. Metody využívající redukčních činidel jsou zpravidla šetrnější k životnímu prostředí, protože v horninovém prostředí se přirozeně vyskytuje více látek schopných oxidace. Nevýhodou in-situ metod je složitější kontrola průběhu sanace a nerovnoměrné odstraňování kontaminantů způsobené heterogenitou horninového prostředí. Čištění podzemní vody metodami in-situ je velmi rozšířeným přístupem založeným na chemických, fyzikálních a biologických principech, případně kombinacích zmíněných jevů. Aplikace se používají na lokalitách s velkými objemy znečištěné vody a tam, kde není technicky možné čištění ex-situ. Tento způsob dekontaminace se provádí v případech, kdy nehrozí bezprostřední nebezpečí dalšího šíření škodlivých látek.

Elektrochemická reduktivní dechlorace rozšíří záběr běžně využívaných in-situ sanačních metod na lokality s obecně nízkou hydraulickou vodivostí, tzn. lokality s jílovým horninovým prostředím nebo málo pórovitými zeminami protkanými mikroskopickými kapilárami, v nichž jsou kontaminanty alokované. V takových prostředích jsou toxické látky prakticky nedostupné, neodobouratelné a prakticky jediným prostředkem pro dekontaminaci je vytěžení celé postižené masy. Účinnými prostředky pro dekontaminaci takových lokalit je využití elektrokinetických a elektrolytických mechanismů. Ty zajišťují jak zpřístupnění kontaminantů, tak úplné odstranění (nebo alespoň zmírnění jejich toxicity).

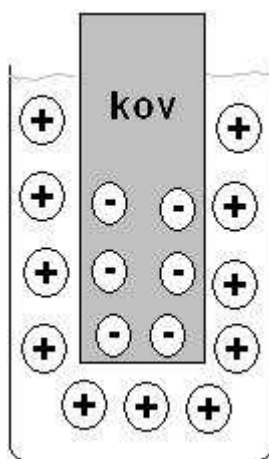
1.1.1 Elektrokinetické jevy

Elektrokinetické jevy jsou pozorovatelné na rozhraní mezi pevnou fází a roztokem, kde vzniká gradient elektrického napětí, který je způsoben nerovnoměrným rozložením kladně a záporně nabitých iontů ve vrstvě roztoku přímo se dotýkajícího povrchu stěny kapiláry. Elektrické pole je zde tvořeno přebytečným nábojem elektricky nabitých částic (iontů, elektronů apod.), které jsou vytvořeny rozpouštěním kovu při styku s kapalnou fází. Toto místo s nabitými částicemi se nazývá elektrická dvojvrstva, která je důležitá pro systémy s relativně velkým povrchem při zajištění pohybu mezi dvěma fázemi (např. kapilární systémy). Ačkoli rozpustnost kovů je velmi malá, přechod kationtů do roztoku způsobuje záporný náboj kovu vůči roztoku, který pak získá náboj kladný. Elektrony uvolňující se z rozpouštěných kationtů jsou dále vázány na povrch kovu. Kationty se v roztoku hromadí a způsobují náboj kladný.

Proces uvolňování kationtů a ulpívání elektronů na povrchu kovu se zastaví ve chvíli, kdy je dosaženo takového potenciálového rozdílu, který zabrání dalšímu přechodu kationtů do roztoku. Poté se ustaví chemická rovnováha a na povrchu kovu je vytvořena elektrická dvojvrstva. Pokud je do roztoku přidáno množství soli (je zvýšena jeho iontová síla), je tento proces pozorovatelný v menší míře.

Hodnoty potenciálového rozdílu, tzv. elektrodového, se odvíjejí od povahy daného kovu, iontové síle roztoku a teplotě, což je popsáno Nernstovou rovnicí, která je dána součtem tzv. standardního vodíkového potenciálu a logaritmu aktivity rozpuštěných kationtů násobeného konstantou [14].

Při průchodu elektrického proudu mezi elektrodami jsou v systému navozeny podmínky pro vznik elektrokinetických jevů, tzn. elektroosmózy, elektroforézy a elektromigrace.



Obr. 1: Elektrická dvojvrstva

Elektroosmóza (elektroosmotický tok)

Elektroosmotickým tokem je myšlen pohyb kapaliny v systému, který je vyvolán působením elektrického proudu. Směr pohybu podzemní vody je veden od anody ke katodě elektrolytického článku. Tento jev se uplatňuje, pokud je kapalina umístěna v kapiláře, jejíž ionizované stěny vykazují vlastnosti podobné stavu, kdy jsou negativně nabitý. Kationty obsažené v kapalině jsou strhávány a přibližují se ke katodě, přičemž anionty jsou strhávány kationty a putují stejnou cestou. Ionty opačného znaménka, než ionty fixované ve dvojvrstvě, jsou zastoupeny v pórech větším počtem, než ionty stejně nabitý. Reálně jsou v pórech více zastoupené kationty, které mají schopnost unášet větší počet molekul vody, a tím způsobují elektroosmotický tok v elektrickém poli.

Toto je možné pouze v případě, je-li zajištěno v prostředí $\text{pH} > 7$, je-li tomu naopak, elektroosmotický tok se zastaví nebo zeslábné.

Existence elektrického napětí je dáno existencí ζ - potenciálu mezi povrchovým nábojem v malé vzdálenosti od povrchu kapiláry a částí roztoku ležící dostatečně daleko od kapilární stěny. Její hodnota je proto dána pro celý systém. Průtokovou rychlost v kapilárách je možno vypočítat podle vztahu:

$$Q = k_e \Delta E A;$$

kde Q je výsledný tok v důsledku elektroosmózy, k_e je koeficient osmotické vodivosti, ΔE je výsledný aplikovaný gradient napětí v půdě a A je plocha příčného řezu..

Tok kapaliny v kapilárách je přímo úměrný hodnotě proudu a ζ - potenciálu, jeho efektivita roste při vyšších teplotách elektrolytu, ve zředěných roztocích s menší vodivostí, resp. větším měrným odporem. Naopak neblahý vliv na elektroosmotický tok má zvyšující se průměr kapilár, vysoká viskozita, vodivost a koncentrace roztoku.

Elektroforéza

Elektroforéza se vyznačuje transportem nabitých částic nebo koloidů o daném náboji a poloměru vlivem elektrického pole, přičemž samotná kapalná fáze je nepohyblivá. Kontaminanty jsou vázány na mobilní části hmoty a jejich vlivem mohou být dále transportovány.

Rychlost elektroforetického pohybu v je nezávislá na velikosti částic a je popsána vztahem:

$$v = \frac{qU}{6\pi\eta rl} = \frac{2\varepsilon\zeta U}{3\eta l};$$

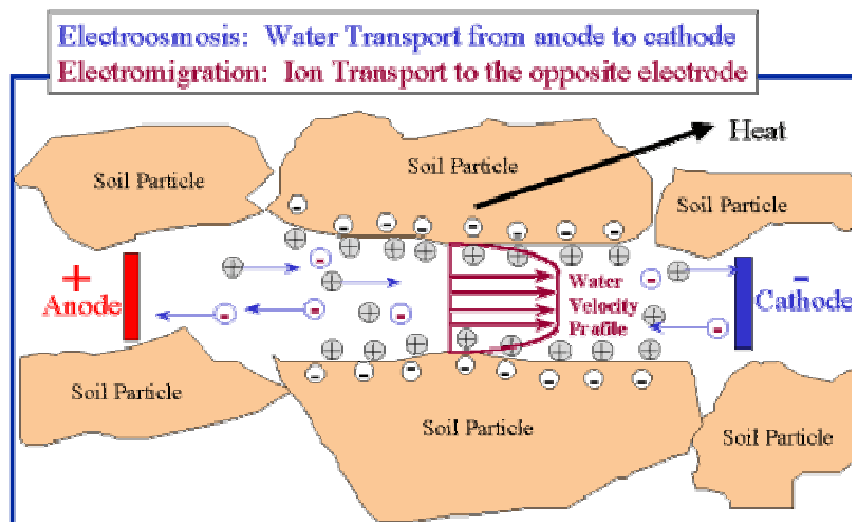
kde U je napětí, q je náboj částice, r je poloměr částice, ε je permitivita, ζ je ζ - potenciál a l je délka kapiláry. Tento vztah je platný pro malé množství nízkomolekulárního elektrolytu, v opačném případě totiž dochází ke zpomalování částic rozpohybovaných vlivem elektroforézy díky vyšší koncentraci částic elektrolytu [7].

Velikost síly F_e působící na nabitou částici je dána vztahem

$$F_e = q \times E;$$

kde q je náboj částice a E je intenzita elektrického pole.

Principles of Electrokinetics



Obr. 2: Schéma elektrokinetických jevů [13]

Elektromigrace

Elektromigrace představuje transport iontů a iontových komplexů k elektrodě opačného náboje vlivem elektrického pole. Výsledný migrační tok J_{jm} vyjadřuje vztah:

$$J_{jm} = u_j^* \times c_j \times \nabla(-E);$$

kde u_j^* je efektivní iontová přitažlivost, c_j je molární iontová koncentrace a E je elektrický potenciál.

Faktory ovlivňující elektrokinetické jevy

Elektromigrace se v horninovém prostředí uplatňuje v závislosti na parametrech systému. Těmito parametry mohou být například **zrnitost zeminy**, což je spojené s výskytem kapilár s vyhovujícím průměrem pro navození elektroosmotických jevů. Není vyžadována stejnoměrná propustnost horniny, naproti tomu účinnost snižuje navýšení délky **dráhy horninou**.

Průběh elektrokinetických jevů se odvíjí od **objemu vody** (vlhkosti) obsažené v hornině, protože voda je použita jako vodivé médium pro průchod elektrického proudu. Významnou úlohu hraje také **hustota a elektrická vodivost kapaliny** uvnitř pórů horniny.

Pohyblivost iontů, **koncentrace kontaminace**, celková koncentrace přítomných iontů určuje míru účinnosti a čas působení této metody.

Elektrokinetická remediací je aplikovatelná jak v saturovaných, tak v nesaturovaných zónách horniny. Výsledky experimentů ukazují, že již při minimálním obsahu vlhkosti lze použít techniky elektroremediací. Směr a rychlost pohybu iontových částic závisí na jejich náboji, rozsahu a polaritě, stejně jako specifický rozsah rychlosti toku způsobeného elektroosmózou. Pokud budou elektroosmotické jevy operativní, neiontové druhy kontaminantů budou transportovány díky vzniklému toku kapaliny (vody).

Efektivita odstranění závisí na druhu kontaminantu, jeho rozpustnosti v daném prostředí, elektrickém náboji, relativní koncentraci vzhledem k ostatním kontaminantům, umístění a jeho formě existence v hornině, včetně přítomnosti organických látek v hornině. Proto je aplikovatelná v místech s nízkou hydraulickou vodivostí, obzvláště u zemin s vysokým obsahem jílu.

Technologie „Lasagna“ – využití elektrokinetiky

První část projektu „Lasagna“ byla zaměřena na vytlačení kontaminantu nashromážděného v těžko dostupných pórech v málo propustných horninách. V ploše lokality byly ekvidistantně rozmístěny elektrody. Mezi nimi byly umístěny bariéry vyplněné aktivním uhlím pro nasorbování uvolněného kontaminantu, které obsáhly celou plochu mezi elektrodami, a byly pravidelně měněny. Mezi elektrodami bylo aplikováno elektrické pole, u něhož bylo možno měnit polaritu při nežádoucí změně pH.

V důsledku aplikace elektrického pole se v rámci elektrokinetiky objevují dva jevy, elektroosmóza zajišťující transport vody a elektromigrace zajišťující pohyb iontů.

Cílem tohoto projektu bylo odstranit co největší množství kontaminantu TCE a testovat in-situ sorpci látky na bariéry. Podle zprávy vedl test k odstranění 98% kontaminace, přičemž test trval čtyři měsíce.

Druhá část měla za cíl ověřit in-situ degradaci TCE. Tato metoda byla kombinována s aplikací železných pilin pro redukci TCE. Pro dekontaminaci touto cestou se jevila jako významný faktor teplota, při vyšších teplotách docházelo k vyšší účinnosti této metody. Důležité bylo zavodnění v okolí elektrod pro dobré vedení proudu [6].

1.1.2 Elektrolytické jevy

Po uplatnění elektrokinetických mechanismů pro přemístění kontaminantu z nedostupných míst blíže k elektrodám lze využít elektrolytické mechanismy k jeho degradaci. Při elektrochemické dechloraci chlorovaných uhlovodíků je možné pozorovat dva jevy, a to elektrooxidaci a elektoredukci. Řádově významněji se zde uplatňuje elektoredukce, elektrooxidace nebude v praktické části této práce zohledněna. Elektoredukce probíhá v okolí záporné elektrody (katody), kde jsou emitovány volné elektrony. Ty dále reagují s aktivními látkami ve vodném prostředí mezi elektrodami.

Elektroodové jevy

Jedná se o jevy probíhající na povrchu elektrod, tzn. přenos náboje z elektrody na ionty v jejím okolí a naopak. Elektrody působí jako zdroj/odnímač elektronů, kde záporná elektroda elektrony emituje a kladná elektroda je přijímá. Obě elektrody spolu s prostředím po zavedení elektrického napětí tvoří elektrolytický článek.

Aktivní látky difundují směrem k elektrodě, kde je vytvořena elektrická dvojvrstva na rozhraní dvou fází. Zde jsou adsorbovány aktivní látky, jejichž molekuly či ionty přijmou/ztratí elektrony. Dále proběhne jejich desorpce a výsledné produkty difundují směrem od elektrody.

Během procesu elektoredukce se může měnit polarizace elektrod, která je zapříčiněna vlastní reakcí elektrody s okolím (oxidace, redukce), adsorpcí látek na povrchu elektrod apod. Polarizace elektrod je dána rozdílem rovnovážného napětí v bezproudovém stavu oproti stavu, kdy elektrodami protéká elektrický proud. Hodnota rovnovážného napětí v základním stavu je popsána Nernstovou rovnicí:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}},$$

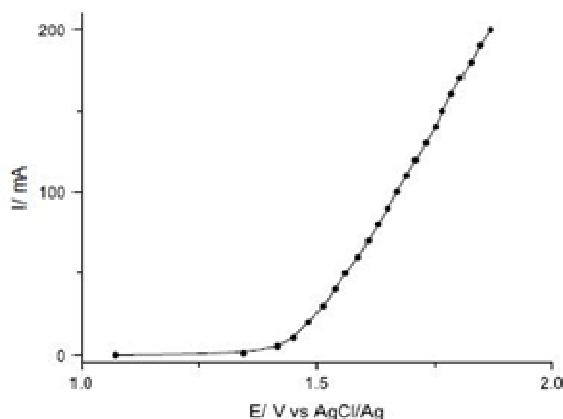
kde $\Delta\varphi$ je rovnovážné napětí elektrody, $\Delta\varphi^0$ je konstanta, R je univerzální plynová konstanta, T je absolutní teplota, v je počet elektronů vyměněných při elektrodovém ději, F je Faradayova konstanta a a_{ox} , a_{red} je aktivita oxidované/redukované formy látky [7][14].

Polarizace elektrod

Ve stavu rovnováhy systému, kdy je vnější proud nulový, protéká mezi elektrodami a elektrolytem v obou směrech proud charakterizující elektrodovou reakcí. V systému elektrod ze stejného materiálu ponořených do stejného roztoku po připojení elektrického napětí začne vnější proud narůstat. Jeho nárůst ovšem není lineární vzhledem k napětí, což je způsobeno změnami na elektrodách. Oxidace či redukce potom probíhá na fázovém rozhraní elektroda – elektrolyt.

Děje vyvolávající změny na elektrodách jsou např. transport látek k elektrodě vlivem elektrického pole (migrace) nebo osmotických sil (difúze). Dále mohou být zapříčiněny oxidací či redukcí na elektrodách, chemickou reakcí během výměny elektronu mezi elektrodou a elektroaktivní látkou. Rychlost celkového procesu je určena tím dílčím procesem, který je nejpomalejší a vyžaduje největší přísun energie. Rychlost změn na elektrodách určuje velikost polarizace.

Nelineární nárůst proudu v závislosti na dodaném napětí je charakterizován polarizační křivkou, pomocí které je znázorněna závislost proudu na elektrodovém potenciálu. Polarizace narůstá s menším povrchem elektrody, menší koncentrací elektrolytu a s vyšší proudovou hustotou. Průběh polarizační křivky se vyznačuje nejprve pomalým nárůstem proudu i přes značné zvyšování potenciálu. V určitém bodě se hodnoty proudu začnou prudce zvyšovat s menším nárůstem napětí. Umístění tohoto, na křivce markantního, ohybu je odvislé od materiálu elektrod.



Obr. 3: Příklad polarizační křivky [4]

Existuje několik příčin polarizace elektrod. **Polarizace koncentrační** je zapříčiněna pomalým transportem aktivní látky k elektrodě, zatímco elektrodová reakce je velká. Principiálně vzniká koncentrační článek proti vnějšímu napětí, kdy je třeba dodání další energie k překonání napětí článku, který je tvořen ochuzenou oblastí

v okolí katody o kladné ionty a přebytkem záporných iontů u anody. **Polarizace elektrochemická** je daná pomalým přenosem elektronu mezi elektrodou a reagující látkou, zatímco přenos látek k elektrodě je velmi rychlý. **Chemická polarizace** způsobuje chemické změny na elektrodách tak, že elektrody mění svůj charakter. Vložené napětí se bude sčítat s napětím článku a teprve v okamžiku úniku plynu z povrchu elektrody začne systémem procházet měřitelný proud.

Velikost polarizace je možná kvantifikovat tzv. přepětím, které je určeno rozdílem potenciálu při průchodu proudu a potenciálu v klidovém stavu na dané elektrodě. Významným ukazatelem v praxi je přepětí vodíku, které je různé pro různé materiály a jejich úpravy. Vysoké přepětí vykazují vylučování vodíku k značně negativním potenciálům např. železné, zinkové, olověné či rtuťové elektrody [7].

Elektrolýza

Elektrolýza probíhá v tzv. elektrochemické soustavě, která se skládá z nádoby obsahující elektrolyt a z dvou elektrod, které jsou propojeny se zdrojem elektrického proudu. Tyto elektrody musí být do elektrolytu v nádobě ponořené. Vlivem elektrického proudu dochází na elektrodách k reakcím kladně či záporně nabitých iontů. Na první elektrodě, tzv. anodě (kladné elektrodě), dochází k chemickým dějům oxidačním. Při těchto reakcích elektrony vznikají. Na druhé elektrodě, tzv. katodě (záporné elektrodě), probíhají naopak děje redukční, a proto se zde elektrony spotřebovávají.



Díky vnějšímu zdroji elektrického proudu nabývá anoda kladného náboje a katoda záporného. V elektrolytu se při elektrolýze molekuly v něm přítomné rozpadají na různě nabitě ionty, které se podle náboje rozdělují na anionty se záporným nábojem a kationty, které mají náboj kladný. Anionty jsou pak přitahovány kladně nabitou anodou a kationty putují v roztoku k záporně nabitě katodě.

Elektrody mohou být dvojího typu, a to inertní nebo aktivní vzhledem k elektrolýze. Aktivní elektrody se účastní procesu a reagují s ionty, které se na nich vylučují v rámci elektrolýzy. Takovou elektrodou je např. elektroda olověná. Elektrody inertní jsou vzhledem k pokusu neměnné, neúčastní se elektrolytických dějů a produkty

jsou na nich pouze vylučovány (podle druhu reakce – redukce či oxidace). Inertní elektrody jsou např. platinové.

Ionty vznikající při elektrolýze mají různou rychlost přesunu k elektrodě, proto je v různých místech elektrolytu jeho koncentrace různá. V okolí elektrody, na které se vylučují elektrony, se koncentrace zvyšuje, naopak u druhé elektrody je koncentrace úměrně nižší.

V elektrolytech platí Ohmův zákon:

$$R = U/I,$$

kde R je odpor, U je napětí a I je procházející proud. Toto platí pouze za předpokladu, že nedochází k polarizaci elektrod. K odstranění nežádoucí polarizace je vhodné použít střídavého proudu [7].

Elektroreduktivní dechlorace

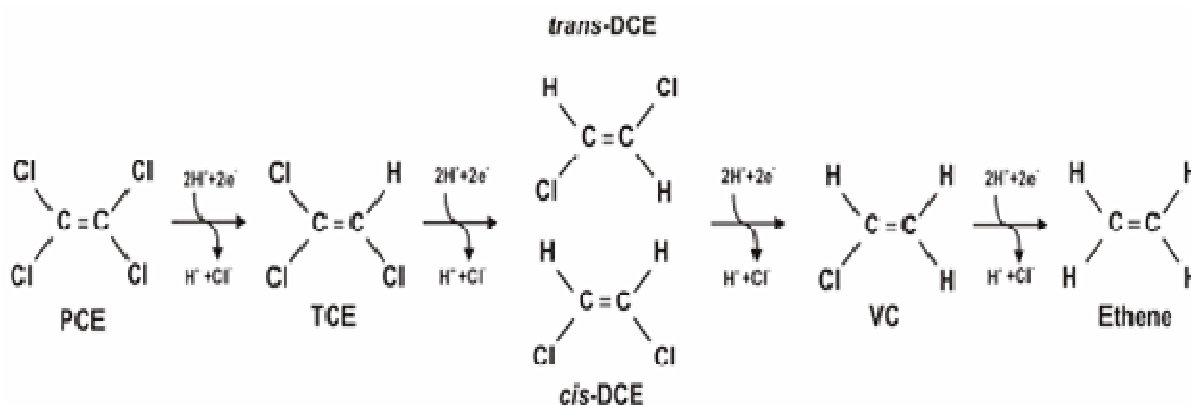
Elektrochemická technologie je výhodná díky použitelnosti na široké spektrum polutantů bez dalších přísad chemikálií jako dekontaminačního činidla. Reaktantem je vzniklý volný elektron emitovaný na katodě po přiložení elektrického napětí. V průběhu reakce není třeba nastavovat specifické podmínky, protože je postačující pokojová teplota a atmosférický tlak. Faktory ovlivňujícími elektroredukcí jsou například prvotní koncentrace kontaminantu, podmínky transportu hmoty, pH apod.

Podstatou této metody je využití oxidačně-redukčních dějů na elektrodách zavedených do systému, tj. galvanizace nebo elektrosyntéza. Elektrooxidace pro degradaci chlorovaných sloučenin byla dosud testována velmi málo, avšak studium elektroredukce již přineslo uspokojivé výsledky. Určujícím faktorem pro průběh elektroreduktivních dějů je vhodně zvolený materiál elektrod a jejich další povrchová úprava. Využitelnost daného kovu pro výrobu elektrod je dána přepětím materiálu pro uvolňování vodíku a průběhem polarizační křivky pro daný materiál.

Aby elektroredukce mohla probíhat, musí být navozeny podmínky takové, kdy se na elektrodách dosáhne přepětí pro vylučování vodíku. Přiložené napětí musí odpovídat takové hodnotě proudu, aby systém byl ve stavu odpovídajícímu průběhu polarizační křivky blízko jejího ohybu. V tu dobu začne proces hydrogenolýzy v takové míře, že vzniklé vodíkové kationty budou využity pro degradaci chlorovaných uhlovodíků. **Hydrogenolýza** je založena na principu rozdělení vazby kyslík–vodík, kdy přítomná záporná částice (v tomto případě elektron) elektrostatickým účinkem svého

náboje posune elektronovou hustotu směrem od atomu kyslíku. Posun indukuje následné přeskupení elektronů v molekule vody. Kyslík jako vysoce elektronegativní atom nemůže být v podmínkách, kdy se z jeho okolí odčerpávají elektrony, a proto kvůli zabránění snížení elektronové hustoty přesune elektrony z vazby kyslík-vodík. Atom vodíku se téměř přestane podílet na vazbě s kyslíkem. Pokud je oslabení veliké, atom vodíku se zcela odštěpí ve formě protonu [14].

Rozpadovou řadou PCE za využití principu hydrogenolýzy, která zajišťuje štěpení vazby uhlík-halogen v organických rozpouštědlech, je $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{trans-DCE} / \text{cis-DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{ethylen}$.



Obr. 4: Průběh hydrogenolýzy tetrachlorethylenu[6]

Princip elektroreduktivní dechlorace chlorovaných uhlovodíků

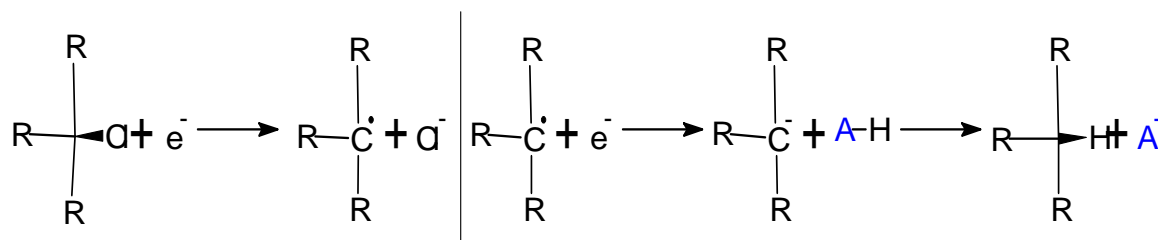
Základním dějem tohoto odvětví organické syntézy je přenos volného elektronu ze záporné elektrody do substrátu, popř. kapaliny. Volný elektron je delokalizován z krystalické mříže za působení elektrického pole.

Aktivními látkami, které vznikají na katodě a mají hlavní vliv při reakci, jsou anion, dianion či radikál. Anionové radikály a radikály vznikají redukcí jednoho či dvou elektronů v okolí záporné elektrody (typické pro aromáty, alkylové halogenidy, aromatické halogenidy apod.). Aniony a dianiony vznikají příjmem jednoho nebo dvou elektronů na katodě (platí pro disulfidy, alkylové halogenidy apod.).

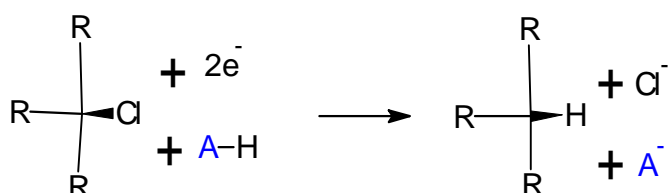
Elektroredukce chlorovaných sloučenin probíhá postupným způsobem, kdy je na záporné elektrodě emitován elektron, který následně podněcuje chemickou reakci. Při dodání elektronu do substrátu je z ní aktivní látka, ve které proběhne několikanásobný příjem elektronů zapříčiňující následnou chemickou reakci. Toto trvá až do dosažení finálního produktu. Elektron může být dodáván přímo z elektrody

nebo je nepřímo dodáván z elektroreduktivně aktivovaných materiálů (zprostředkovatelů).

Ve schématech níže je naznačena reakce mezi chlorovanou sloučeninou a přichozím elektronem. Atom chlóru je odtržen od uhlíku, který má oproti chlóru nižší elektronegativitu. Ze zbytku chlorované sloučeniny se stává radikál, který po reakci s druhým přichozím elektronem zůstává ve formě záporného iontu. Tento iont se ovšem nachází v prostředí, kde souběžně dochází k rozkladu vody, a proto přichází v úvahu navázání vodíkového kationtu. Chlór je potom vyloučen v plynné podobě. Takto je popsán princip dechlorace chlorovaných sloučenin při vložení elektrického napětí [16].



Obr. 5: Schéma reakce elektroredukce



Obr. 6: Souhrnné schéma reakce vstup - výstup

Materiály elektrod

Při elektroredukci jsou používány elektrody typu oxidačně-redukční, které jsou vyrobeny z neušlechtilého kovu, a jejich funkcí je pouze předávání elektronů.

Průběh elektroredukce se odvíjí od zvoleného materiálu elektrod. Každý materiál vykazuje různý povrchový chemický potenciál a různé hodnoty přepětí, což je zásadní pro další rozklad kontaminantu. Při použití stejného výchozího kontaminantu jsou proto pozorovány jeho různé rozkladové řady, a to díky složení a/nebo kombinaci použitých elektrod.

Přímý transfer elektronu nastává většinou při použití sp-kovů, tzn. olovo, rtuť, selen, galium, tantal, zinek, kadmium, bismut, hliník či indium. Tyto kovy se vyznačují největším přepětím pro vylučování vodíku.

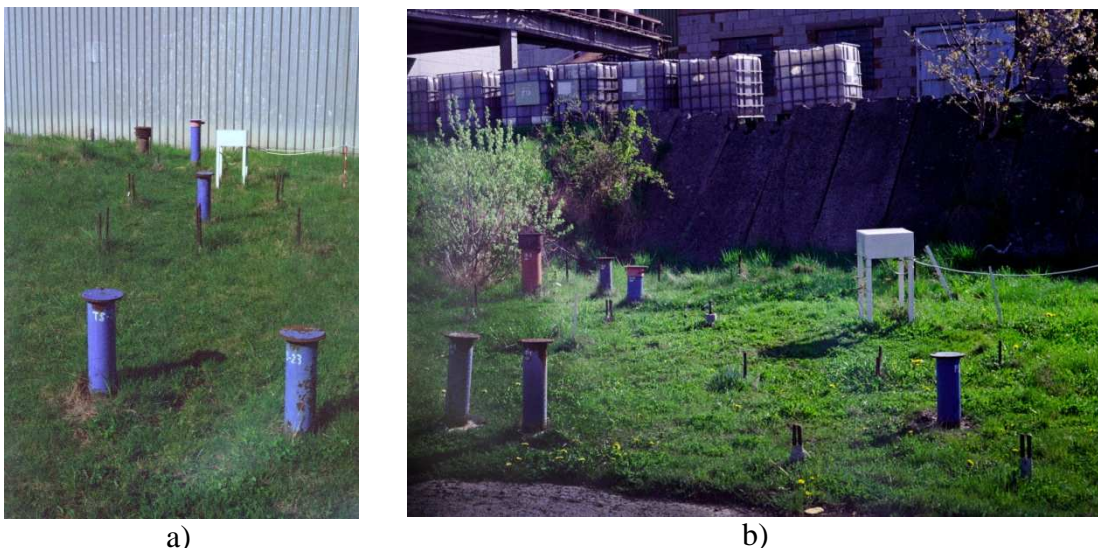
Naproti tomu nejnižším přepětím se vyznačují d-kovy, tzn. platina, ruthenium, nikl, paladium, rhodium, železo, kobalt a rhenium. Atomy vodíku jsou sorbovány na povrchu záporné elektrody a působí jako hydrogenační činidla [15].

Sp-kovy a d-kovy se liší počtem a obsazením jednotlivých orbitalů elektrony. Náplní diplomové práce bylo testování železných, titanových a nerezových elektrod. Ačkoli železo nepatří mezi nejlepší materiál pro elektroredukcí, bylo testováno kvůli jejich současné aplikaci na lokalitě v Hořicích.

Lokalita Karbox Hořice [17]

Předlohou pro laboratorní výzkum elektroreduktivní metody je lokalita DAHER KARBOX s.r.o. Hořice v Podkrkonoší. Jedná se o lokalitu s velmi malou hydraulickou vodivostí, což bylo pozorováno po předchozí nízké migraci aplikované suspenze s nanoželezem použité jako redukčního činidla. Propustnost rozvětralých slínovců a kvarterních sedimentů je velmi nízká. Koeficient transmisivity mělkého kolektoru zjištěný na základě čerpací zkoušky při realizaci vrtných prací je $5,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, koeficient filtrace $1,9 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Rychlost proudění podzemní vody je tedy řádově v jednotkách, maximálně prvních desítkách, metrů za rok. Spadlé atmosférické srážky infiltrují do horninového prostředí pouze z malé části, protože převážná část pozemku podniku je zastavěna nebo má vybudovány zpevněné plochy. Většina srážek proto odeče kanalizační sítí nebo se odpaří zpět do atmosféry.

Z hlediska vodárenského využití je podzemní voda mělkého oběhu využívána pouze lokálně k závlahám zahrad. Cenomanská zvedň je v současné době vodárensky využívána pro zásobování pitnou vodou města Hořice.



Obr. 7: Lokalita Hořice s aplikovanými elektrodami:
a) ohnisko Šrotiště, b) Ohnisko Sklad hořavin

Geologický popis oblasti

Geologicky náleží oblast české křídové pánvi – hořické antiklinále. Jedná se o plochou vrásu s prvky flexury a zlomové tektoniky. V jádře vrásy (Hořický hřbet) byly denudací obnaženy podložní horniny (cenoman, perm, krystalinikum). V křídlech vrásy pak byly zachovány mladší horniny (spodní a střední turon). Severní křídlo vrásy je příkřeji ukloněné (10–40°) a to k severu a je omezeno mlázovickým zlomem proti miletínské synklinále. V jižním křídle vrásy není úklon vrstev tak velký (7–10°), přesto je jižně od Hořic interpretována zlomová tektonika. Směrem do centra pánve (k JZ) se pak vyskytují i sedimenty vyšších svrchnokřídových stupňů.

Neogenní sedimenty se v oblasti vyskytují mimo nejbližší oblast podniku. Jedná se o miocénní až pliocénní fluvialní štěrky a písky zachované v reliktech SV od obce Chlum.

Složení kvartérních sedimentů v širší oblasti zájmové lokality je poměrně pestré. Vyskytují se zde sladkovodní chemogenní až organogenní karbonáty (severně od Hořic), které tvoří poměrně rozsáhlé plochy. V menší míře se vyskytují i pleistocénní fluvialní písky a štěrky. Plošněji nejrozsáhlejší jsou pleistocénní spraše a sprašové hlíny, které překrývají většinu terénu v rovinaté části hořické antiklinály. Na svazích se pak vyskytují kamenitá až hlinito kamenitá deluvia holocénního stáří. Souhrnná mocnost kvarterního pokryvu dosahuje cca 7 m, v areálu podniku až 11 m.

Z hlediska možného šíření kontaminace podzemní vodou ze zájmového území do okolí je důležitá kvarterní mělká zvodeň, která je vázána na přípovrchovou zónu zvětrávání a rozpuštění slínovců a na kvarterní sedimenty, jejichž propustnost je pouze průlinová. Kvarterní zvodeň je na lokalitě vyvinuta v prostředí velmi omezeně propustných písčitých jílu. Hladina podzemní vody mělkého oběhu byla ve vrtech v areálu podniku zastižena v hloubkách 1,5 až 5 m pod terénem. Hladina podzemní vody mělké zvodně je volná, místy díky lokálním nehomogenitám v propustnosti horninového prostředí mírně napjatá. K dotaci podzemních vod vedle atmosférických srážek dochází i přetokem z podložního kolektoru. Propustnost kvartérních sedimentů je nízká. Koeficient transmisivity mělkého kolektoru, zjištěný na základě čerpacích zkoušek, se pohybuje v řádu $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a koeficient filtrace v úrovni 10^{-6} m/s . Směr odtoku podzemní vody z lokality je jihozápadním směrem.

Hydrogeologický popis oblasti

Po stránce hydrogeologické náleží zájmové území do rajónu č. 425 – Hořicko-miletínská křída a spadá do východní části labské faciální oblasti.

Nejvýznamnější kolektor podzemní vody v dané oblasti tvoří sedimenty cenomanu, které jsou jediným spojitým regionálním kolektorem labské faciální oblasti. Generální směr proudění podzemní vody v dané oblasti je konformní s úklonem křídového podloží tj. na JZ. Relativně velký sklon křídových vrstev ($7\text{--}10^\circ$) a výborná propustnost umožňuje rychlý pohyb podzemních vod. Ve výchozových partiích cenomanských pískovců na Hořickém hřbetu dosahuje koeficient transmisivity až stovek m^2/den . V nich vyvinutá zvodeň je ve sledované oblasti artésky napjatá, v oblasti jižně od Hořic s pozitivní výtlačnou výškou a má značné vodárenské využití. Její nadloží je budováno izolujícím komplexem omezeně propustných hornin spodního turonu (slínovce) a kvarteru (spraše). Hydrodynamické testy provedené na dvou jímacích vrtech prokázaly koeficient transmisivity v úrovni $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ a koeficient filtrace v úrovni 10^{-4} m/s .

Další zvodní, která je v dané oblasti vyvinuta, je zvodeň turonská. Kolektorem je především zóna rozvětrání turonských sedimentů a propustnost zvodně je puklinová. V okolí posuzované zóny kolektor nevychází na povrch (je kryt sprašovými hlínami) a z velké části Hořického hřbetu byl denudací odstraněn, dotace zvodně je pravděpodobně především přetokem mezi cenomanským a turonským kolektorem. Podíl infiltrovaných srážek (přetok z kvarterní zvodně) je zřejmě minoritní. Provedené hydraulické testy na

nově provedených vrtech prokázaly koeficient transmisivity v úrovni 10^{-5} m²/s a koeficient filtrace v úrovni 10^{-5} m/s [17].



a)

b)

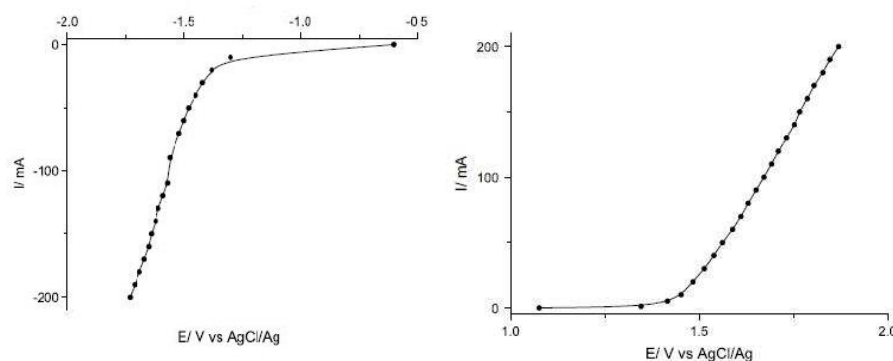
Obr. 8: Detail struktury prachovitého jílu
z hloubky a) 8,5 m, vyšší obsah kaolinitu; b) 10 m, vysoký obsah glaukonitu [17]

Elektrochemická degradace perchlorethylenu ve vodném médiu [4]

Tento článek byl publikován v roce 2009. Náplní práce je elektrochemická degradace PCE pomocí vsádkových testů se zavedenými elektrodami. Výzkum byl zaměřen na vliv proudové hustoty, elektrodového potenciálu a poklesu TCE v závislosti na elektrodovém materiálu. Mezi uvažované materiály patřila měď, železo, skelný uhlík. Výsledky publikované v tomto článku se týkaly olověných elektrod, protože tento materiál vykazoval nejlepší lineární voltametrické výsledky a nejvyšší přepětí při redukci vody.

Vsádkové testy byly řešeny ve třech různých uspořádáních, tzn. na studium dějů odehrávajících se separátně na elektrodách – anodické a katodické, kdy byly nádoby oddělené membránou umožňující průchod iontů, avšak zabraňující průchodu molekul, a na uspořádání bez použití membrány – duální.

Jako referenční elektrody byly použity argentochloridové elektrody pro určení polarizačních křivek, dále olověná kladná elektroda a záporná elektroda z oxidu olovičitého. Ustálený stav elektrod byl stanoven pro hodnoty potenciálu $U = 1,2$ V až $U = 1,9$ V, resp. $U = -1,2$ V až $U = -1,9$ V.



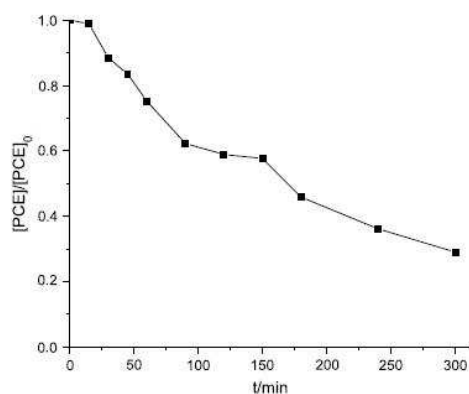
Obr. 9: Polarizační křivky a) anody; b) katody [4]

Elektrolýza probíhala za galvanostatických podmínek s potenciálem, při kterém se vylučuje vodík. Při elektroredukci PCE vždy platila bilance v zastoupení $\text{PCE} < \text{TCE} < \text{DCE}$, s tím, že bylo nutné provádět odběry jak plynné, tak kapalně fáze systému, protože jako finální produkt byly brány až ionty chlóru.

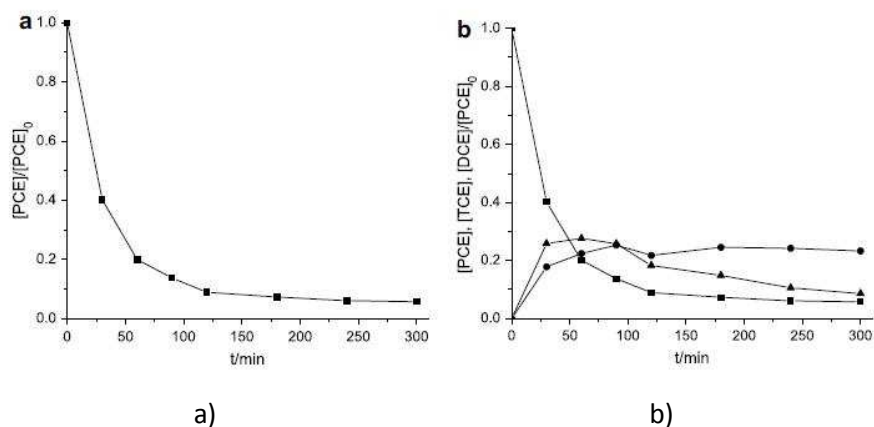
Proudové podmínky byly nastaveny na hodnotu $I = 30 \text{ mA}$, přičemž bylo provedeno zasolení kapalně fáze $0,05\text{M}$ roztokem síranu sodného. Při tomto nastavení bylo možné pozorovat přítomnost PCE i v plynné fázi.

Při uspořádání katodickém byl naměřen pokles PCE na 4% původní hodnoty. Díky nízké proudové hustotě bylo pozorováno pouze mírné vylučování vodíku. Chlorované sloučeniny byly detekovány i v plynné fázi systému. Pokles koncentrace PCE byl doprovázen nárůstem koncentrací meziproduktů, TCE bylo poměrně více zastoupené, než DCE.

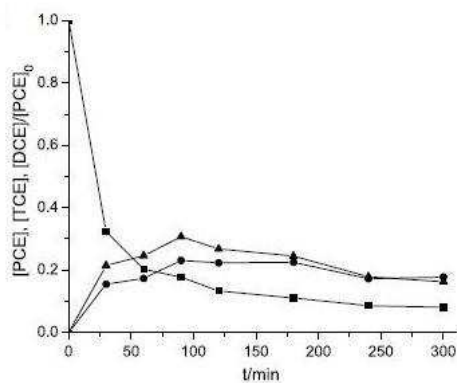
Anodické uspořádání ukázalo pokles koncentrace PCE na 5% počáteční koncentrace, přičemž TCE a DCE jako meziprodukty zde nebyly detekovány. Jako další složky kapalně fáze zde byla identifikována kyselina chlorooctová. Pro neuspokojivý výsledek byl tento experiment proveden ještě jednou s pozměněnými počátečními podmínkami. Pracovní proud byl nastaven na hodnotu $I = 100 \text{ mA}$. Po této úpravě byl v kapalně fázi detekován TCE, avšak PCE bylo poté nalezeno i v plynné fázi. Experimentálně bylo přidáno množství NaOH pro nastolení alkalických podmínek (cca $\text{pH} = 12$ a výše) pro udržení kontaminantu ve vodné fázi, avšak podmínky se oproti předchozímu nastavení nezměnily, tzn. v plynné fázi byla stabilní finální koncentrace PCE ve výši 4% a ve vodné fázi 18%.



Obr. 10: Pokles PCE na anodě [4]



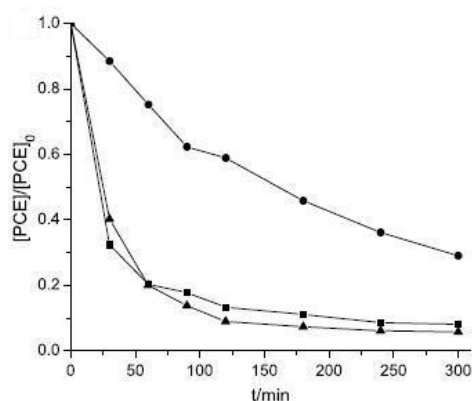
Obr. 11: a) Pokles PCE na katodě; b) meziprodukty DCE a TCE [4]
Legenda: ■PCE, ▲TCE, ●DCE



Obr. 12: Pokles koncentrací PCE při duálním zapojení a vývoj meziproduktů TCE a DCE [4]

Legenda: ■PCE, ▲TCE, ●DCE

Pro duální uspořádání bez oddělení membránou bylo shledáno, že průběh je téměř srovnatelný s katodickým uspořádáním. Koncentrace PCE zde poklesla na 7% počáteční koncentrace, zatímco koncentrace meziproduktů TCE a DCE vzrostla v téměř stejném poměru.



Obr. 13: Srovnání jednotlivých uspořádání [4]

Legenda: ■ katodické, ▲ anodické, ● duální

Největší degradace PCE bylo dosaženo při uspořádání bez použití oddělovací membrány, přičemž není dáno prostým součtem dvou oddělených uspořádání [4].

Kontaminanty odbouratelné elektroredukcí

Díky širokému využití chlorovaných sloučenin v různých odvětvích průmyslu (např. odmašťování kovů, složka inkoustů a barev, čištění elektronických součástek a další suché čištění) je z důvodu jejich persistence a toxicity kladen důraz na efektivitu jejich odbourávání v případě kontaminace životním prostředím. A protože samotné biologické zpracování chlorovaných sloučenin vykazuje značné nedostatky, je třeba nalézt alternativní postupy, ať už se bude jednat o postupy nové nebo metody, které kombinují stávající metody s tradičními ověřenými postupy a inovativní prvky tradiční metody zlepšující. Může se jednat o kombinované metody, které využívají např. alkalické kovy v organických rozpouštědlech, katalytickou hydrogenaci, slitiny kovů ve zředěných zásaditých roztocích, hydridové komplexy a další techniky, jako je fotochemie či elektrochemie.

Chlorované sloučeniny

CIU je skupina chemických látek rozpustných ve vodě, jejichž rozpustnost klesá se zmenšujícím se počtem vázaných chlorů od vinylchloridu až po tetrachlorethylen.

Kromě toho mají tendenci tvořit samostatnou nevodnou organickou fázi (DNAPL), která je těžší než voda, se sklonem kumulovat se v nepropustných kapsách horninového prostředí. Odtud může docházet např. vlivem srážkových vod k pomalému rozpouštění do podzemní vody. Tím se tyto akumulace stávají velmi dlouhodobým zdrojem kontaminace.

Tetrachlorethylen (PCE) C_2Cl_4

Tetrachlorethylen je syntetická bezbarvá nehořlavá kapalina nasládlé vůně. PCE je velmi těkavá látka.

Jedná se o velmi dobré rozpouštědlo a čisticí prostředek, ve kterém se odbourávají mnohá organická znečištění. Využívá se při čištění povrchů od maziv a olejů, při čištění kinofilmů. Stopová množství PCE se vyskytují např. v inkoustových náplních do tiskáren, lepidlech, silikonových mazivech. Bohužel za tento odmašťovací prostředek nebyla dosud nalezena plnohodnotná náhrada. Dále je PCE využíváno jako extrakční činidlo pro tuky, pryskyřice a látky, které vyžadují vysoký bod varu. Předností této látky je zachytitelnost jeho par na aktivním uhlí.

V půdě či povrchové vodě přítomný PCE se rychle odpařuje do ovzduší, kde je rozkládán slunečním zářením nebo navrácen zpět do půdy dešťovou vodou. V půdě se vyskytuje PCE buď jako volná fáze nebo rozpuštěný ve vodě, kde může být pozvolna odbouráván organismy žijícími v půdě. Nebylo zjištěno hromadění ve vodních živočiších, ani významný podíl PCE na tvorbě přízemního ozónu.

Všeobecně je PCE látka pro člověka zdravě škodlivá, do organismu se dostává inhalací a vstřebáním pokožkou. Je to látka karcinogenní, ohrožuje vývoj plodu, poškozující orgány (játra, ledviny), působí negativně na centrální nervovou soustavu, což se projevuje nevolností, bolestí hlavy, slabostí. Při vyšších koncentracích způsobuje tvorbu vody v plicích [9].

Trichlorethylen (TCE) C_2HCl_3

TCE je bezbarvá viskóznější kapalina, která je mírně hořlavá. Tato syntetická látka je dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, jako např. ether, chloroform či aceton.

Použití TCE je známo více než 50 let v mnoha odvětvích, byl používán jako pesticid v zemědělství, anestetikum v lékařství, extrakční činidlo v potravinářství. V potravinářském průmyslu byl zakázán pro jeho zdravotní závadnost. Nejvíce bylo

TCE průmyslově využíváno jako odmašťovací činidlo v kovovýrobě jako stabilní, nekorozivní dobré rozpouštědlo. Dále je používán jako přísada do některých lepidel, při výrobě dalších sloučenin a jako rozpouštědlo.

V životním prostředí působí negativně. Přestože se většinou nevyskytuje ve velkých koncentracích, je přítomna na mnoha územích. Při únicích této látky je koncentrace zvýšena a je velmi pravděpodobné ohrožení vodních organismů a narušení ekosystémů. Kumulace TCE v rostlinách a živočiších nebylo prokázáno.

Při úniku látky do ovzduší či do povrchových vod, vytěká a přemění se na páry, které v ovzduší dále reagují s dalšími látkami a jsou schopny tvořit škodlivý přízemní ozón, tzv. fotochemický smog. V případě úniku do půdy se nasorbuje na částice a zůstává zde dlouhou dobu.

TCE ve vztahu k lidskému organismu je látka nebezpečná. Do organismu se dostává především inhalací a ovlivňuje funkci centrálního nervového systému projevující se závratěmi, zamžeností, bolestí hlavy apod. Po pokračující expozici je možný stav bezvědomí, popř. smrt. Tyto stavy jsou způsobeny schopností TCE znecitlivět čichové buňky, a proto delší inhalaci člověk není schopen zaznamenat. Vdechnutá množství v extrémním případě mohou zvyšovat riziko mutagenity, výskytu rakoviny či přivodit až smrt [8].

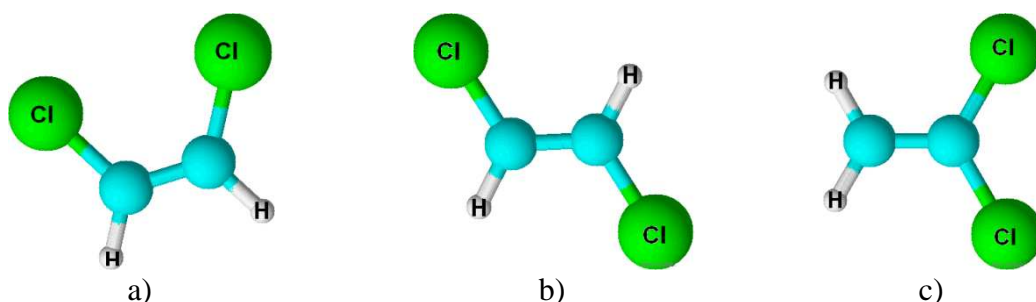


Obr. 14: Schéma a) trichlorethylenu b) tetrachlorethylenu

Dichlorethyleny – $C_2H_2Cl_2$ – DCE

Vyskytuje se v několika různých konfiguracích, které se liší pozicí chlóru v molekule. Z pohledu formálního náboje uhlíku však představují stejnou situaci. Ve směsi DCE pak většinou převažuje koncentrace 1,2 - cis DCE (při postupném rozkladu složitějších ethylenů je nejčastějším meziproduktem – vzniká i při biodegradabilním rozkladu). Vysoce hořlavý, zdraví škodlivý, škodlivý pro vodní organismy, ve vodním prostředí může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky. Je toxický a má narkotické účinky, velmi karcinogenní. Tendence hromadit se v sedimentech, půdě a biomase

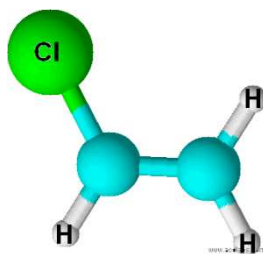
vodních organismů. Rozpustný ve vodě. Chemicky stálý. V přírodě se prakticky netvoří. Možnými zdroji jsou chemický průmysl, zemědělství.



Obr. 15: Struktura dichlorethylenu: a) 1,2 - cis DCE; b) 1,2 - trans DCE; c) 1,1 DCE

Vinylchlorid – C_2H_3Cl – VC

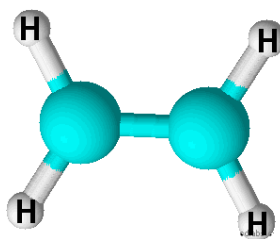
Používá se pro výrobu polyvinylchloridu (PVC). Produkt rozkladu jiných uměle vyrobených chemikálií v životním prostředí. Jakýkoliv zbytek v půdě je vysoce mobilní a může se vyluhovat do podzemní vody. Rozklad v půdě a ve vodě spíše pozvolný, a proto má tendenci se hromadit, což je častým problémem přirozených biodegradčních procesů. Způsobuje rakovinu a genetické poruchy. Vliv na krev, cévy, mozek, srdce, imunitní systém.



Obr. 16: Struktura vinylchloridu

Ethylen – C_2H_4

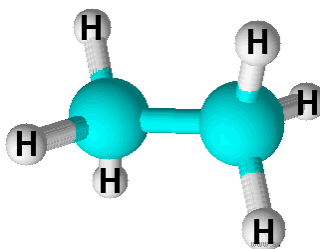
Bezbarvý plyn, jednoduchý alken (nenasycený uhlovodík s jednou dvojitou uhlíkovou vazbou). Dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, na vzduchu hoří. Při vysoké koncentraci se dříve používal jako omamný prostředek. Ethen je výchozí materiál k výrobě četných organických sloučenin jako chlorethanol, chlorethan, propan, ethanal, buten a dalších mnoha látek jako polyethylen, polyvinylchlorid, polyester aj.



Obr. 17: Struktura ethenu

Ethan –C₂H₆

Druhý nejjednodušší nasycený uhlovodík patřící mezi alkany. Za normálních podmínek je to bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu jen nepatrně těžší než vzduch. Při vdechnutí má slabě narkotické účinky. Ethan je významnou chemickou surovinou, která je zpracovávána především v nalezištích zemního plynu a v petrochemických závodech, kde odpadá při zpracování ropy. Používá se jako výchozí materiál k výrobě ethenu, vinylchloridu a pro výrobu plastů. V chladičství využíván jako teplotní médium [2].



Obr. 18: Struktura ethanu

2 Praktická část

Praktická část této práce byla zaměřena na ověření vlastností různých typů elektrod využívaných k elektoredukci chlorovaných uhlovodíků. Byla zkoumána jejich účinnost při nastavení pevné hodnoty elektrického napětí ze zdroje a s ním spojená účinná hodnota elektrického proudu procházejícího systémem.

Byly prováděny dva druhy experimentů. První, tzv. akváriový, byl zaměřen na monitorování hydrolýzy vody v porézním prostředí s různými typy elektrod při stejných podmínkách. Druhý, tzv. reaktorový test, byl zaměřen na mapování chování elektrod v reálné podzemní vodě kontaminované chlorovanými uhlovodíky.

Hlavními ukazateli průběhu experimentů byly měřené hodnoty pH, ORP, vodivosti a protékajícího proudu. U reaktorových testů byly navíc odebírány vzorky pro analýzu na plynovém a iontovém chromatografu a na ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného železa v elektrolytech.

V případě potřeby bylo možno zajistit změnu elektrického toku výměnou elektrod pro neutralizaci pH nebo osmotických gradientů [5][6].

Testované materiály elektrod byly vybrány dle elektrod použitých na lokalitě Karbox Hořice, kde je elektrochemická redukce testována ve větším měřítku. Zde jsou použity elektrody ocelové bez dalších úprav.

Při laboratorní výzkum v rámci této diplomové práce byly testovány elektrody ze standardní oceli, korozivzdorné oceli a titanu.

Standardní ocel je slitina železa, uhlíku a dalších legujících látek, kdy uhlík je zastoupen v méně než 2,11 % celkového obsahu. Přídavek uhlíku a legujících látek upravuje vlastnosti dané slitiny pro konkrétní použití (konstrukční materiály, pružinové, nástrojové apod.).

Korozivzdorná ocel (tzv. nerezová) je vysoce legovaná slitina s přídavkem chromu a niklu. Tyto legující složky pomáhají zvyšovat odolnost vůči chemické a elektrochemické korozi, tzv. pasivují povrch železa.

Titan je lehký kov velmi odolný proti korozi, při styku s vodou je téměř stálý. Sloučeniny s Ti^{III} jsou silnými redukčními činidly. Je biokompatibilní.

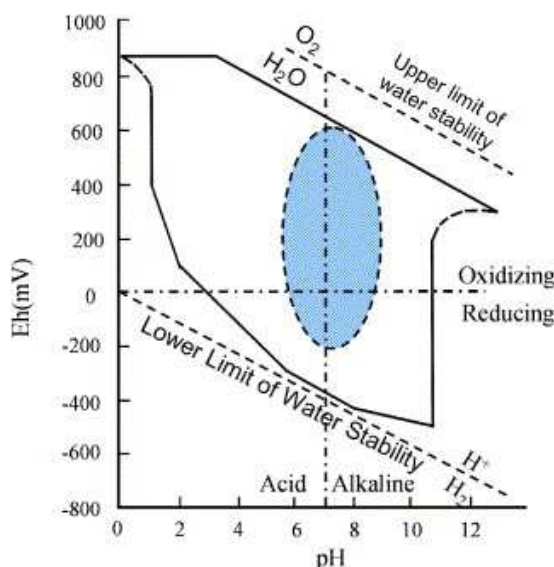
2.1 Akváriové testy

Test byl zaměřen na monitorování hodnot pH, ORP a vodivosti mezi elektrodami v systému pro sledování výskytu míst, které vykazují reduktivní podmínky, jejichž existence je nutná pro úspěšnou elektrochemickou redukci chlorovaných uhlovodíků (CIU). V místech s nízkými hodnotami ORP probíhá rozklad vody, při kterém jsou uvolňovány H^+ ionty, což je také doprovázeno zvyšováním hodnot pH. Ukazatel vodivosti popisuje výskyt kladně či záporně nabitých iontů v blízkosti sondy.

V okolí záporné elektrody bylo detekováno $pH > 7$, tj. zásadité prostředí. To je známkou hromadění hydroxylových aniontů. Na druhé straně, v okolí kladné elektrody se pH dostávalo postupně na hodnoty $pH < 7$, tj. kyselé prostředí, které je důkazem shromažďování vodíkových kationtů.

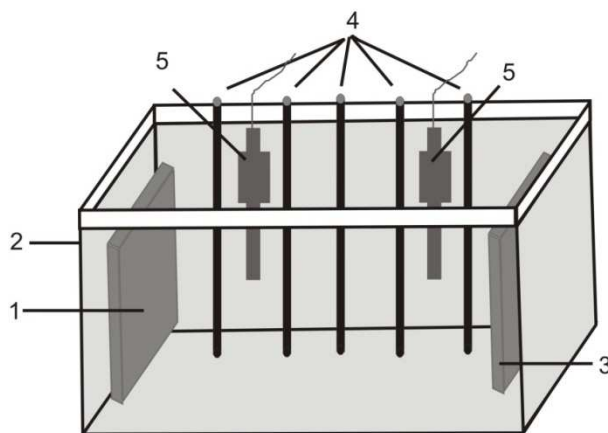
Oxidačně-redukční potenciál byl měřen pro monitorování podmínek pro možnost uplatnění elektrochemické redukce v závislosti na vzdálenosti od elektrody. Pro záporné hodnoty naměřeného ORP je prostředí reduktivní, naopak pro kladné hodnoty je prostředí oxidační. Pro elektrochemickou redukci CIU je žádoucí reduktivní prostředí.

Na stabilitním diagramu jsou vyznačeny oblasti redukčního a oxidačního prostředí v závislosti na hodnotách pH a ORP. Při nižších hodnotách pH nemusí hodnoty ORP vykazovat velmi záporné hodnoty, aby došlo k rozkladu vody.



Obr. 19: Stabilitní diagram pH-ORP vody [18]

Ukazatel vodivosti κ má vypovídající hodnotu o míře koncentrace rozpuštěných iontů v prostředí. S dobou trvání experimentů hodnoty vodivosti narůstaly v okolí elektrod, zatímco téměř v polovině rozestupu mezi elektrodami byla vodivost zpravidla nejnižší (v okolí odběrného místa číslo 15). Tento jev lze přisuzovat migraci nabitých částic, tj, iontů a radikálů, k příslušně polarizované elektrodě.



Obr. 20: Schéma akváriového testu

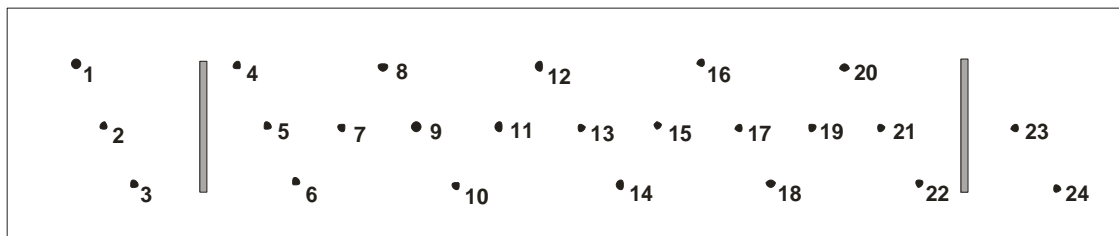
2.1.1 Popis experimentu

Skleněná nádoba s vnitřními rozměry 0,3×0,3×1,5 m byla naplněna jemným křemitým pískem frakce 0,5 – 2 mm simulujícím horninu. Uvnitř akvária byly umístěny elektrody obdélníkového tvaru (0,25×0,25 m) ve vzdálenosti 1 m. Celý systém byl uzavřen víkem a po krajích zatřen silikonem, aby byl co nejvíce zamezen přístup vzduchu do systému. Tím byly zajištěny stálé podmínky, zejména stálé hodnoty vodivosti a ORP tekutiny v nádobě. V prostoru mezi elektrodami byly vertikálně upevněny odběrné trubičky z nerezové oceli sahající téměř na dno nádoby. Trubičky byly ve spodní části uzavřené a následně jemně perforované. Tím bylo zajištěno odebírání vodných vzorků stříkačkou bez nežádoucího nasátí písku. Odběrných míst pro snímání hodnot pH, ORP a vodivosti bylo celkem 24. Odběrná místa byla umístěna v nádobě podle schématu na obr. 21.

Pro měření fyzikálně-chemických parametrů vzorků vody byl používán multimetr WTW Multi 3430 se sondami pro měření pH Sentix® 940, pro měření ORP Sentix® 900 a vodivostní sondou TetraCon® 925. Po naplnění nádoby vodou bylo žádoucí ponechat celý systém několik dní v klidu pro dosažení co největší rovnováhy.

Experiment byl spuštěn ve chvíli, kdy zejména hodnoty pH a vodivosti byly ustálené a rovnoměrné.

Tento experiment vyžadoval dobu trvání v řádu týdnů pro ustálení většiny parametrů. Pro odběry byla použita odběrná místa 4, 5, 6, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21 a 22 (viz obr. 21).



Obr. 21: Schéma rozmístění vrtů

2.1.2 Test č.1: ocel

Při tomto testu byly použity elektrody z ocelového plechu, velikost elektrod byla 25×25 cm. Před spuštěním testu bylo akvárium s křemitým pískem promyto důkladně pitnou vodou z vodovodního řadu a ponecháno k ustálení. Hodnota pH byla v celém objemu cca 7,5. Pracovní napětí na zdroji bylo nastaveno na hodnotu $U = 25$ V, přičemž byla při každém proměřování zaznamenána hodnota protékajícího proudu. V průběhu experimentu se jeho hodnota ustalovala, vždy se pohybovala v řádu jednotek miliampér. V ustáleném stavu systémem protékal proud $I = 5,5$ mA. Měření hodnot pH, ORP a vodivosti bylo prováděno v závislosti na průběhu experimentu, tzn. zprvu byly odběry prováděny denně, po deseti dnech byly intervaly prodlužovány až na sedm dní. Celý experiment byl ukončen po 51 dnech.

2.1.3 Test č.2: korozi vzdorná (nerezová) ocel

Pro akváriový test č.2 bylo použito stejné uspořádání jako v experimentu č.1. Elektrody byly vyrobeny z korozi vzdorné oceli, jejich velikost byla 25×25 cm. Před spuštěním testu bylo akvárium s křemitým pískem promyto důkladně pitnou vodou a ponecháno k ustálení. Doba trvání experimentu byla $t = 50$ dní.

2.1.4 Test č. 3: titan

V třetí variantě experimentu byly použity elektrody titanové opět o velikosti 25×25 cm. Před spuštěním bylo akvárium naplněno vodovodní vodou a křemitým pískem, posléze bylo důkladně promyto vodovodní vodou. Pracovní napětí připojeného zdroje bylo nastaveno na $U = 25 \text{ V}$. Doba trvání testu byla $t = 54 \text{ dní}$.

2.2 Reaktorové testy

Předmětem reaktorových testů byl výzkum elektroredukce v laboratorních podmínkách s reálnou kontaminovanou vodou z lokality. Cílem testů bylo sledování vývoje koncentrací CIU ve vodě, studium chování elektrod, jejich odolnost či rozkladné reakce vlivem procházejícího proudu.

Dva experimenty byly určeny pro sledování vlivu použití oddělovací membrány na rozklad kontaminace CIU při konstantním napětí. V třetím experimentu bylo napětí upravováno v závislosti na tvorbě očekávaných meziproductů TCE, cis-1,2-DCE a VC.

Vzorky kontaminované vody byly odebírány ze dvou zdrojů, a to z areálu Karbox Hořice a z areálu Preciosa a.s. Minkovice.

Analýza pro detekci kontaminace PCE a tvorbu dalších meziproductů byla zajišťována na plynovém chromatografu Varian CP-3800 s hmotnostním detektorem Varian Saturn 2200, který byl kalibrován pomocí kalibrační řady látek, které bylo nutné detekovat. Měření probíhá ze systému kapalina-pára, kdy je odebírán vzorek plynné fáze obsahující těkavé látky. Složky směsi jsou detekovány v koloně podle jejich různé teploty varu.

Měření koncentrace železa pro detekci rozpouštění elektrod bylo realizováno na přístroji ICP-OES. Tato metoda vyžaduje úpravu vodných vzorků rozpuštěním pevných částic kovu. Kapalný vzorek je dále zmlžen, v hořáku je vzorek zbaven rozpouštědla. V plazmatu jsou atomy excitovány a po přechodu do nižších energetických hladin je emitováno světlo s definovanou vlnovou délkou.

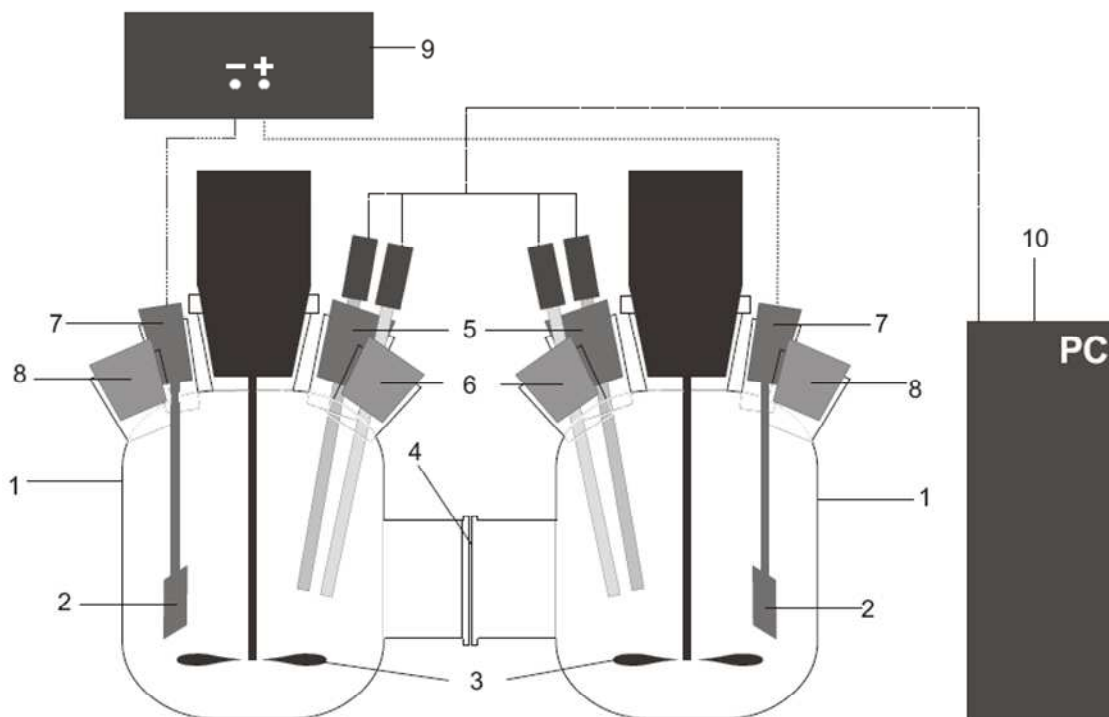
Pro ucelený rozbor vodných vzorků odebíraných z reaktorů bylo provedeno i měření na iontovém chromatografu. Principem této metody je dělení roztoků mezi pohyblivou a nepohyblivou fází. Ionty jsou separovány do mobilní či stabilní fáze na základě jejich náboje a dále detekovány.

2.2.1 Popis experimentu

Reaktorové experimenty byly sestaveny ze dvou propojených skleněných nádob, kde objem každé nádoby byl $V = 2,5 \text{ l}$ (schéma na obr. 22). Do každé nádoby bylo zavedeno mechanické míchadlo zabraňující usazování látek uvnitř, dále byla každá nádoba vybavena vstupy vyhrazenými pro sondy a vstupy pro odběry vzorků vodné a plynné fáze k jejich analýze na ICP, plynovém a iontovém chromatografu. V průběhu experimentu bylo kontinuálně měřeno pH, vodivost a ORP. V místě spoje skleněných nádob bylo možné vkládat membránu, která umožňuje migraci iontů mezi nádobami, avšak zabraňuje průchodu molekul. V případě oddělení membránou byly sledovány změny pro každou elektrodu zvlášť, tj. elektoredukce a elektrooxidace. Navozené podmínky při elektoredukci způsobují elektrolytický vývoj vodíku, který zapříčiní hydrogenolýzu.

Elektrody byly připojeny ke stejnosměrnému zdroji proudu, přičemž proud procházející systémem byl v řádech miliampér.

Z reaktorů byly odebírány vzorky k určení míry degradace kontaminantů. Pro všechny modifikace, tzn. bez oddělení membránou nebo za použití membrány, byl pro každý reaktor zvlášť odebírán vodný vzorek stříkačkou, aby bylo co nejvíce zabráněno kontaktu náplně reaktorů s okolním vzduchem.



Obr. 22: Reaktorové uspořádání

1-skleněné nádoby, 2-elektrody, 3-míchadla, 4-membrána, 5,6-vstupy pro pH a vodivostní sondy, 7-vstup pro elektrody, 8-odběrné místo, 9-zdroj

2.2.2 Experiment Reaktor 1

Pro prvním experiment bylo zvoleno uspořádání bez oddělení reaktorů membránou. Byly použity elektrody ze standardní oceli, které měly tyčový tvar o průměru $d = 8$ mm. Elektrody byly připojeny ke zdroji elektrického napětí, které bylo nastaveno na konstantní hodnotu $U = 15$ V tak, aby bylo dosaženo podobné proudové hustoty jako na lokalitě Hořice (protékající proud byl v řádech jednotek miliampér). Hodnota procházejícího proudu byla měřena při odběru vzorků multimetrem.

Pro experiment byla použita kontaminovaná voda z lokality Karbox Hořice s obsahem $c = 0,6$ mg/l PCE a $c = 8$ mg/l cis-1,2-DCE.

Na počátku testu byly připojené pH sondy kalibrovány, vodivostní sondy a ORP sondy byly zkontrolovány příslušnými kontrolními roztoky. Zaznamenávání naměřených dat ze všech sond bylo nastaveno na pětiminutové intervaly po celý čas trvání experimentu pomocí systému firmy GRYF.

Při prvním experimentu byly pro analýzu odebírány vodné vzorky. Vzorky byly odebírány stříkačkou z hadičky, která byla zavedena do reaktoru a u výstupu zaškrtnuta svorkou. Všechny výstupy z obou reaktorů byly utěsněny parafilmem. V této fázi byl spuštěn záznam sond a reaktory byly naplněny kontaminovanou vodou. Voda byla přímo čerpána z původního kanystru pro bezpečnější manipulaci a zachování původního stavu, tzn. minimalizaci vytékání kontaminace. Reaktory byly naplněny co největším možným objemem, poté byl spuštěn zdroj elektrického proudu.

Vzorky pro plynovou chromatografii byly odebírány v první fázi experimentu každý den, zhruba po deseti dnech byla prodleva mezi odběry zvětšována. Jednou týdně byl odebírán vzorek pro analýzu na iontovém chromatografu a ICP pro detekci případných vedlejších produktů.

Na začátku a při ukončení experimentu byl odebrán tzv. slepý vzorek z původního kanystru, ze kterého byla kontaminovaná voda přečerpávána do reaktorů. Vývoj koncentrace chlorovaných uhlovodíků (hlavně TCE, PCE, cis-1,2-DCE a VC) je zanesen v tabulce číslo 2.

Nejvýznamnější sada dat byla získávána z průběžně odebíraných vodných vzorků pro head-space analýzu na GC. Vzorky byly odebírány stříkačkou přímo z reaktorů. Pro každý reaktor byl odebírán vlastní vzorek a pro vyhodnocení byly

naměřené hodnoty zprůměrovány, tento krok bylo možné učinit z důvodu neoddělení reaktorů. Vyhodnocovací metoda byla kalibrována pro směs chlorovaných uhlovodíků (1,1-DCE, 1,2-DCA, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE, TCE, PCE, VC), z nichž hlavní sledované látky použité při vyhodnocování byly cis-1,2-DCE, PCE, TCE a VC.

Po dobu trvání experimentu byl aktivní kontinuální záznam pH a vodivosti, kdy hodnoty byly ukládány každých pět minut. Pro znázornění průběhů pH a vodivosti je zde uveden pouze graf, naměřené hodnoty jsou k nahlédnutí v příloze 2. Kontinuální měření ORP nebylo možné z důvodu rušení měřících elektrod procházejícím proudem.

2.2.3 Reaktorový test 2

Druhý experiment byl prováděn při stejných podmínkách jako reaktorový test 1. Pracovní napětí bylo nastaveno na $U = 20$ V, elektrody byly vyrobeny ze standardní oceli, reaktory byly oproti předchozímu experimentu odděleny membránou zabraňující průchodu molekul, avšak schopnou propustit migrující ionty. Ke dvěma spojeným reaktorům byl nasazen slepý reaktor bez zavedených elektrod z důvodu sledování systémové chyby experimentu.

Kontaminovaná voda pro experiment byla odebrána z areálu Preciosa Liberec - Minkovice, její počáteční kontaminace se pohybovala na úrovni $c = 17$ mg/l PCE, další počáteční kontaminanty nebyly detekovány.

Měřicí sondy pro pH a vodivost, zavedené do obou reaktorů, byly nakalibrovány a připojeny k počítači pro souvislé snímání hodnot.

Procházející proud byl měřen multimetrem při každém odběru vodných vzorků a pohyboval se v řádu jednotek miliampér.

Vodné vzorky byly odebírány a měřeny pro detekci chlorovaných uhlovodíků a pro sledování postupu jejich odbourávání. Měření probíhalo opět na GC.

2.2.4 Reaktorový test 3

Pro tento experiment byly zvoleny opět elektrody z nezoxdované standardní oceli. Byly připraveny dvě varianty tohoto uspořádání, pro každý bylo zvoleno jiné počáteční nastavení hodnoty napětí. Pro reaktor A bylo nastaveno počáteční napětí $U = 80$ V, hlavním kontaminantem byl PCE o koncentraci $c = 6,6$ mg/l. Pro reaktor B bylo nastaveno počáteční napětí $U = 40$ V, počátečním kontaminantem byl také PCE o koncentraci $c = 6,3$ mg/l. Hlavním cílem bylo určit hodnotu elektrického proudu a napětí, při které nastane proces redukce chlorovaných uhlovodíků. Pravidelně byly

odebírány vzorky pro analýzu na GC pro kontrolu, zda jsou již detekovatelné očekávané meziprodukty. Pokud se tak nestalo, bylo upraveno napětí a proces se opakoval. Navzdory zvyšování napětí nebylo pozorováno dostatečné zvýšení procházejícího proudu, a proto bylo provedeno zasolení přidáním 1 g Na₂SO₄ pro zvýšení vodivosti systému.

3 Výsledky a diskuze

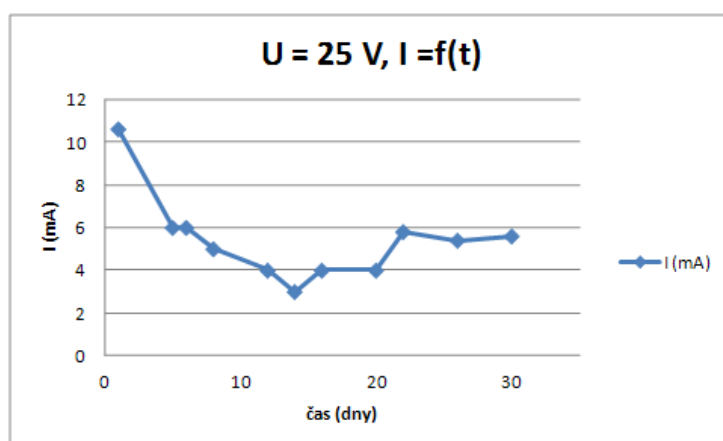
Cílem této práce bylo zhodnotit vhodnost použití různých materiálů elektrod k elektrochemické degradaci chlorovaných uhlovodíků. Hodnocenými materiály byly dva typy oceli a titan. První typ experimentů byl navržen pro studium schopností materiálů rozkládat molekuly vody a testovat tak dosah elektroredukčních podmínek. Druhý typ experimentů byl proveden pouze pro jeden typ elektrod z důvodu časové tísně. Byl navržen pro studium schopnosti redukovat chlorované uhlovodíky obsažené v podzemní vodě z lokality.

3.1 Akváriové testy

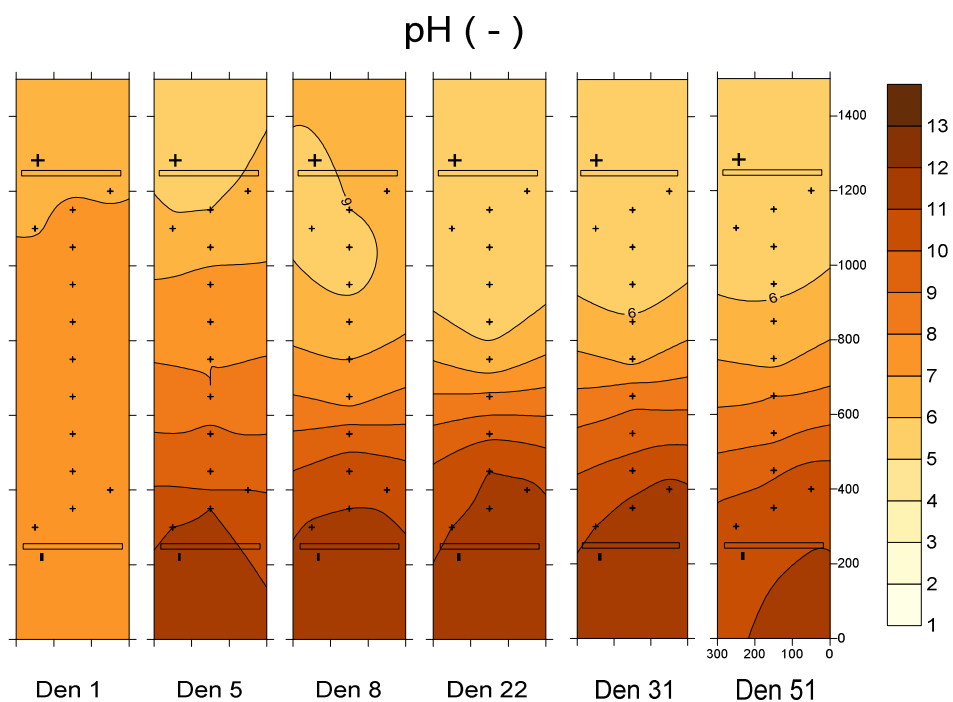
Výsledky akváriových testů jsou pro přehlednost prezentovány jednotlivě v podkapitolách. Zpracování dat bylo provedeno v programu Microsoft Excel a Surfer 9. Výsledky jsou prezentovány ve formě grafů a schémat, kompletní data pro uvedená schémata ve formě tabulek jsou doplněna v příloze 1.

3.1.1 Akváriový test 1

Počáteční stav pH měřený v určených odběrných místech se pohyboval v rozpětí $\text{pH} = 7,4$ až $\text{pH} = 8,3$. Po ukončení experimentu byly naměřeny hodnoty u kladné elektrody $\text{pH} = 5,4$ a u záporné elektrody $\text{pH} = 10,6$.

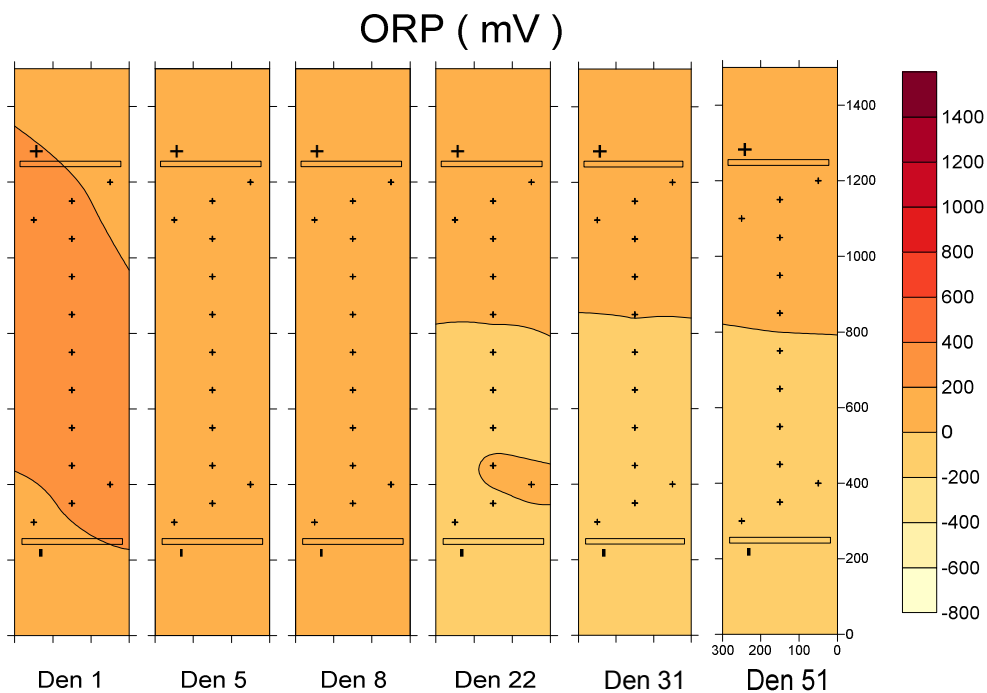


Obr. 23: Graf elektrického proudu I v čase (ocel)



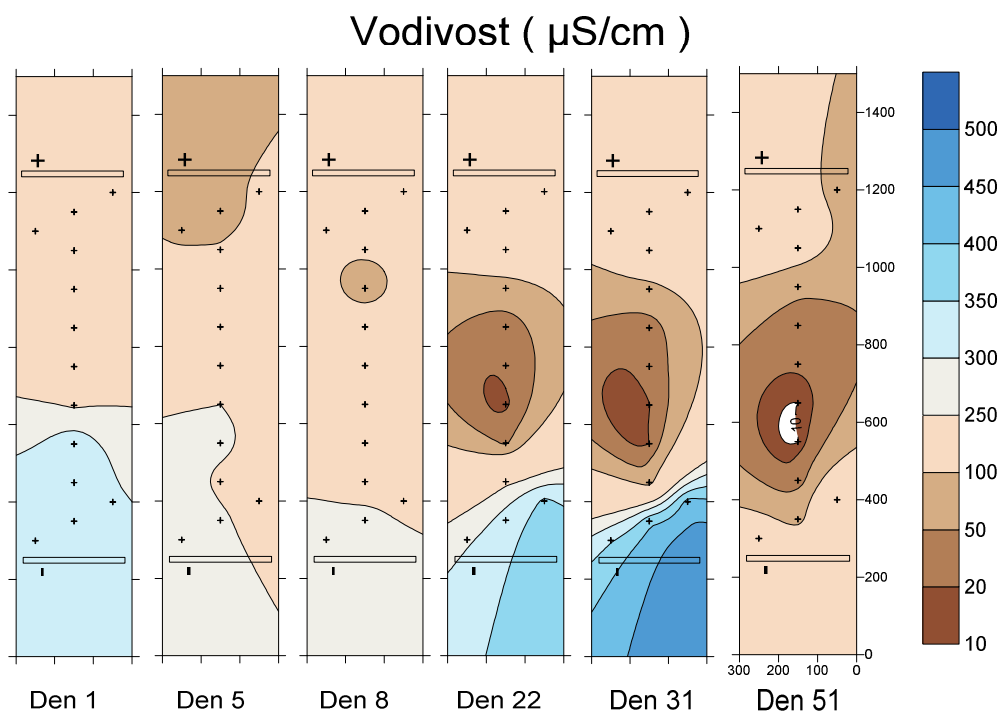
Obr. 24: Vývoj pH v čase (ocel)

Počáteční stav systému byl ustaven pro oxidačně-redukční potenciál hodnotami v rozpětí $U = 175 \text{ mV}$ až $U = 225 \text{ mV}$. Po ukončení experimentu byly naměřeny hodnoty ORP pro kladnou elektrodu $U = 85 \text{ mV}$ a pro zápornou elektrodu $U = -114 \text{ mV}$.



Obr. 25: Vývoj ORP v čase (ocel)

Ustálené počáteční podmínky pro ukazatel vodivosti vykazovaly hodnoty v rozmezí od $\kappa = 185 \mu\text{S/cm}$ do $\kappa = 307 \mu\text{S/cm}$. Při ukončení experimentu byly naměřeny hodnoty vodivosti pro kladnou elektrodu $\kappa = 61 \mu\text{S/cm}$ a pro zápornou elektrodu $\kappa = 159 \mu\text{S/cm}$.

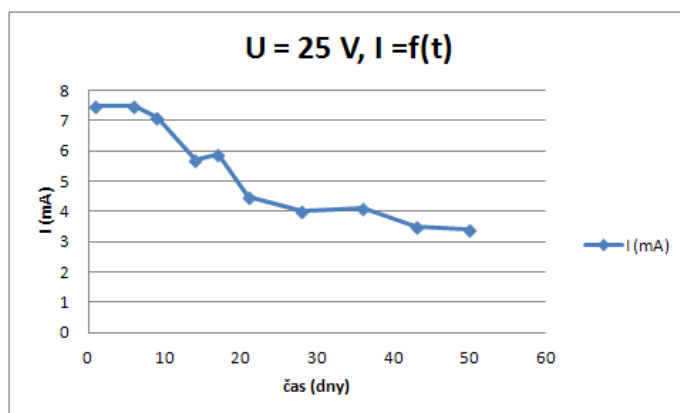


Obr. 26: Vývoj vodivosti v čase (ocel)



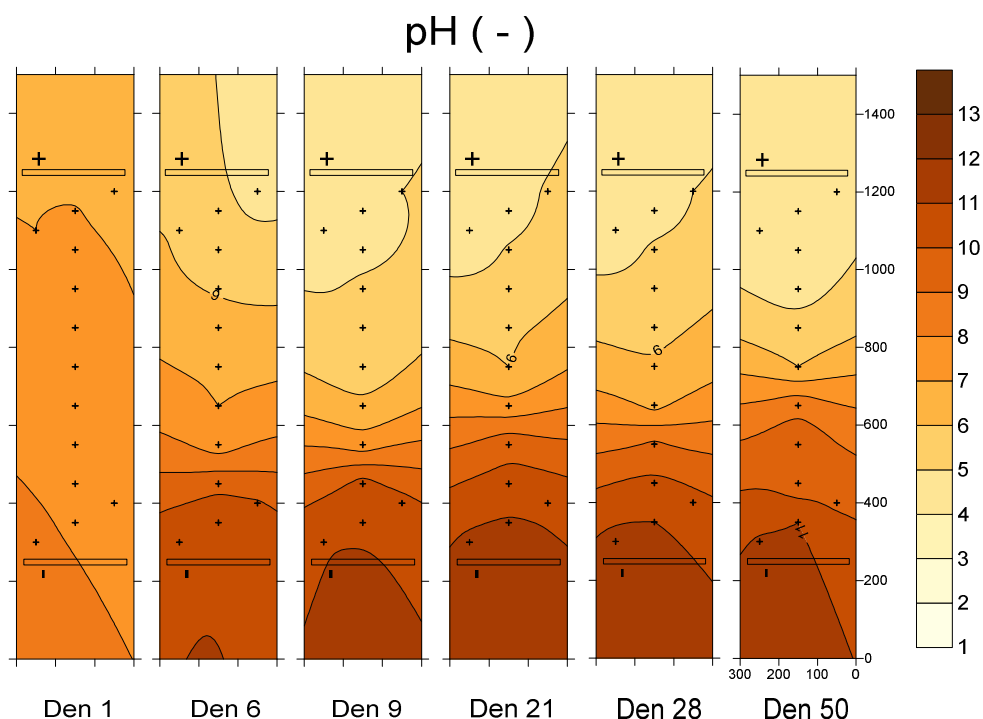
Obr. 27: Ocelové elektrody v den ukončení pokusu

3.1.2 Akváriový test 2



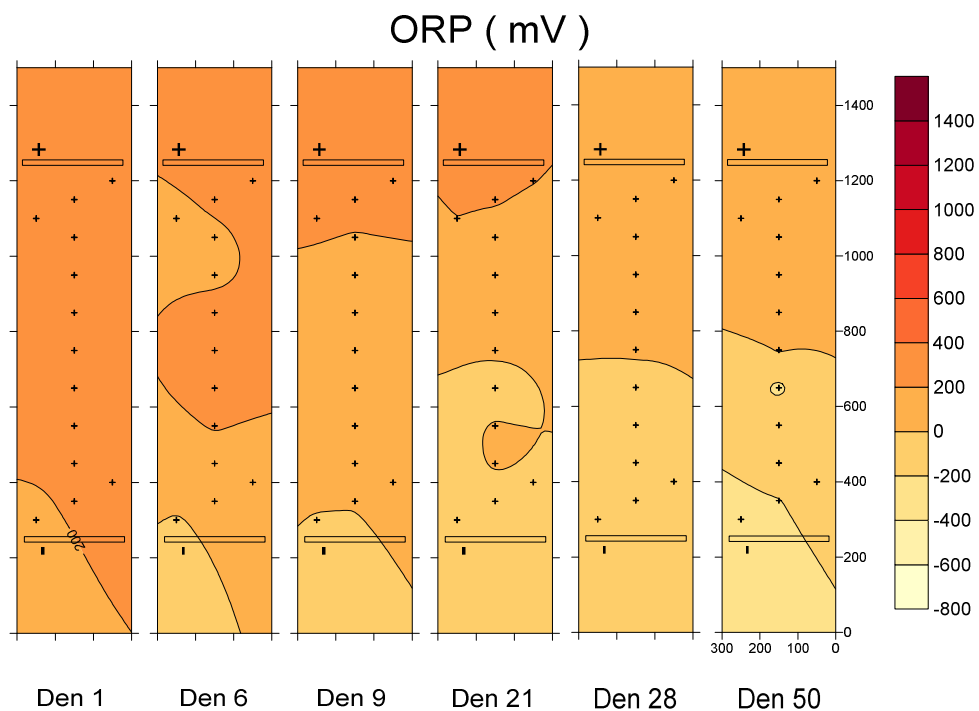
Obr. 28: Graf proudu I v čase (korozivzdorná ocel)

Hodnoty pH před spuštěním experimentu se pohybovaly v rozmezí $\text{pH} = 7$ až $\text{pH} = 7,6$. Při ukončení byly naměřeny hodnoty v okolí kladné elektrody $\text{pH} = 4,7$ a v okolí záporné elektrody $\text{pH} = 11,1$.



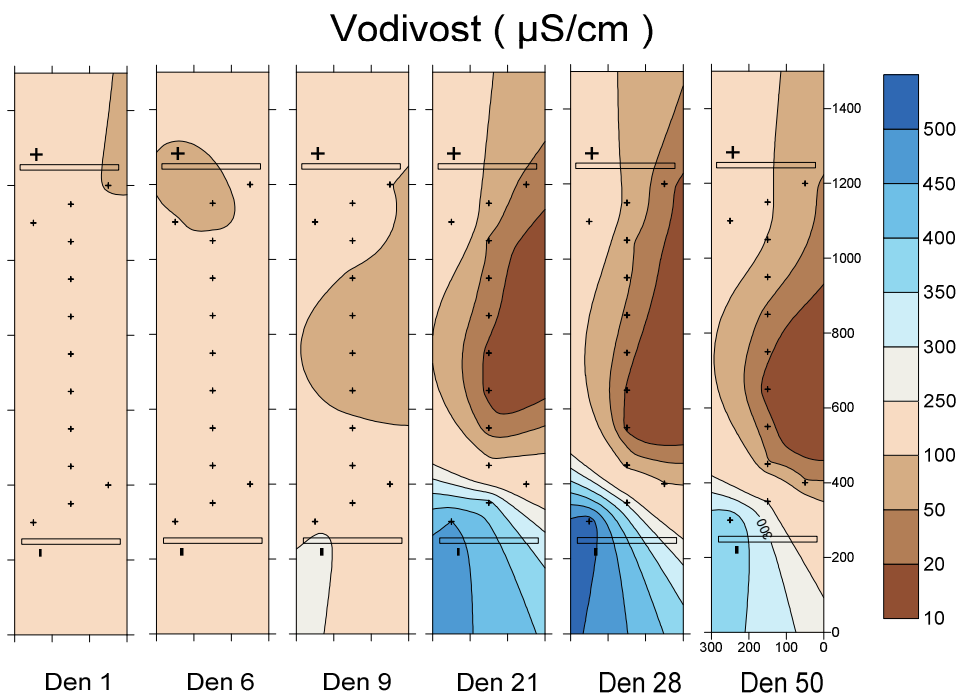
Obr. 29: Vývoj pH v čase (korozivzdorná ocel)

Průběh oxidačně-redukčního potenciálu byl zaznamenán z počátečního stavu $U = 218 \text{ mV}$ až $U = 257 \text{ mV}$. V čase $t = 50$ dní bylo naměřeno ORP v okolí kladné elektrody $U = 177 \text{ mV}$ a v okolí záporné elektrody $U = -318 \text{ mV}$.



Obr. 30: Vývoj ORP v čase (koroziivzdorná ocel)

Vodivost nabývala před spuštěním testu hodnot $\kappa = 139 \mu\text{S/cm}$ až $\kappa = 155 \mu\text{S/cm}$. Během trvání experimentu bylo v blízkosti kladné elektrody naměřeno $\kappa = 109 \mu\text{S/cm}$ a u záporné elektrody $\kappa = 383 \mu\text{S/cm}$.

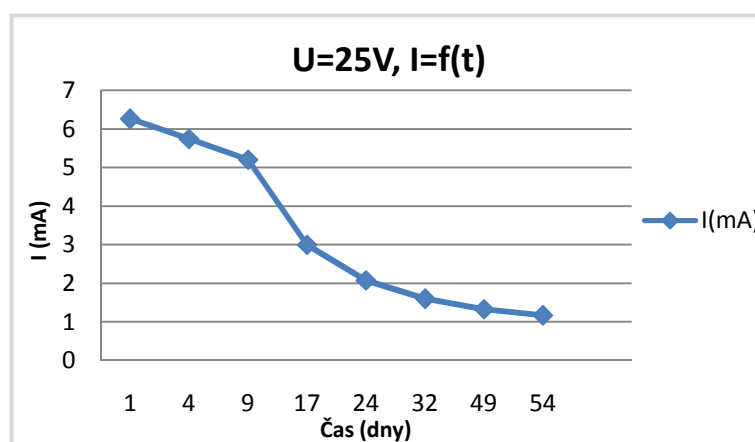


Obr. 31: Vývoj vodivosti v čase (koroziivzdorná ocel)



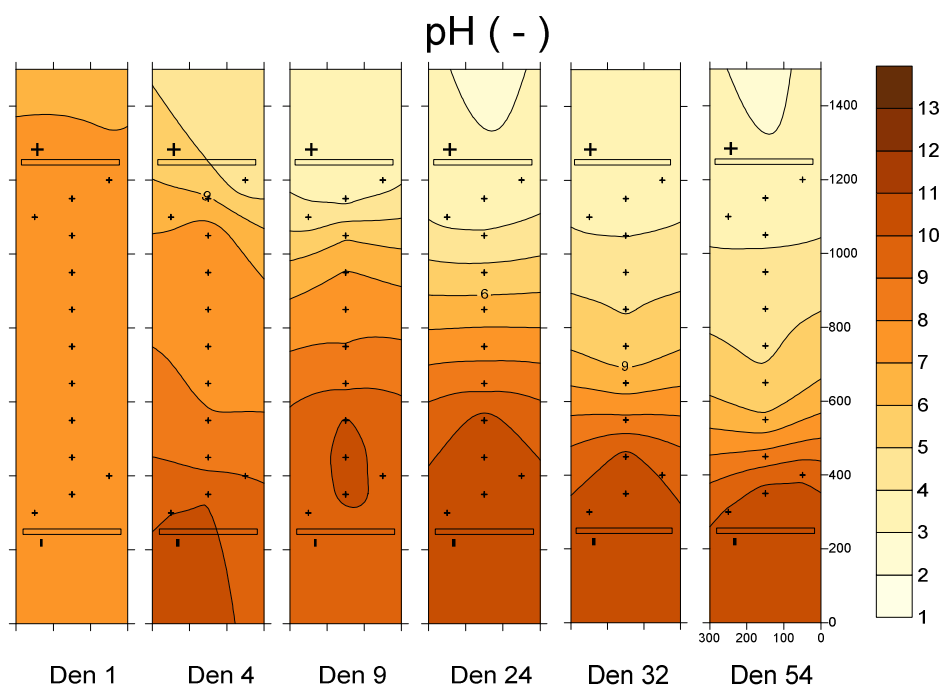
Obr. 32: Korozi vzdorné elektrody v den ukončení pokusu

3.1.3 Akváriový test 3



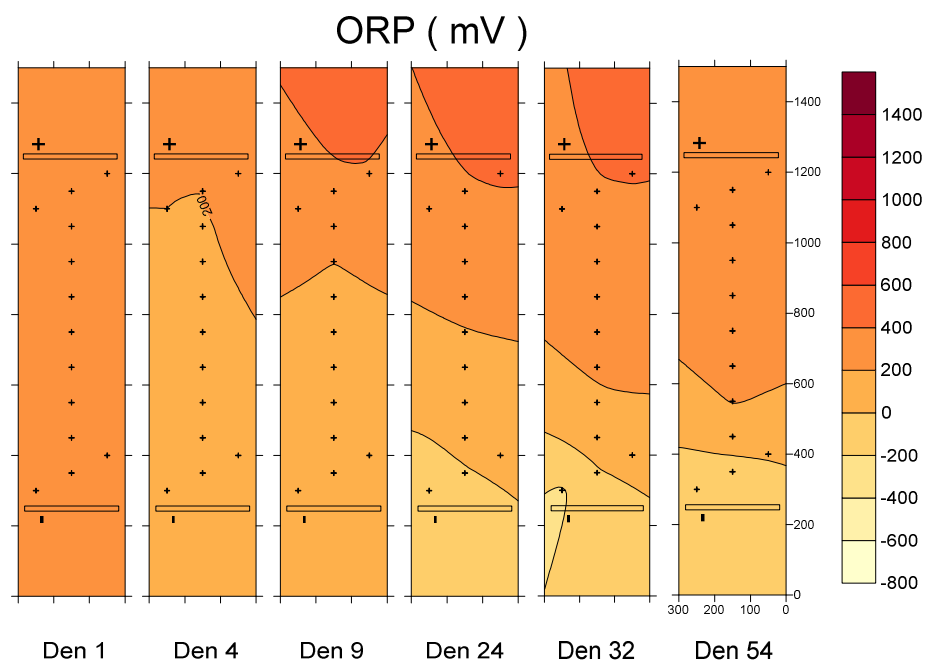
Obr. 33: Graf procházejícího proudu I v čase (titan)

Před započítím experimentu byly naměřeny hodnoty $\text{pH} = 6,94$ až $\text{pH} = 7,66$. Závěrečné měření pH vykazovalo hodnoty pro kladnou elektrodu $\text{pH} = 3,13$ a pro zápornou elektrodu $\text{pH} = 10,41$.



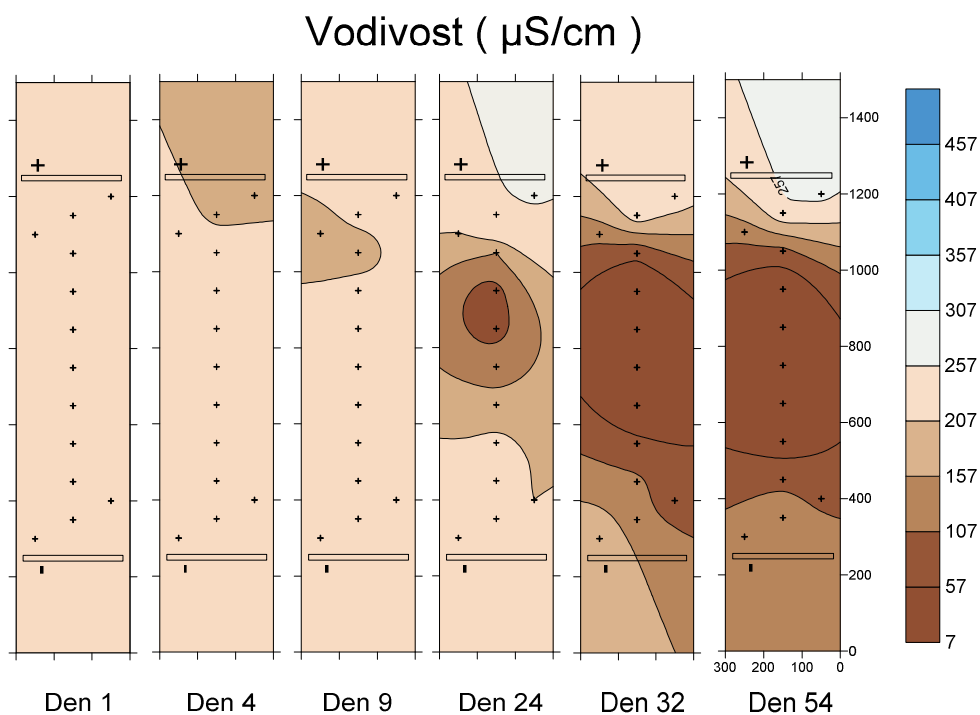
Obr. 34: Vývoj pH v čase (titan)

Oxidačně-redukční potenciál v čase $t = 0$ dní se pohyboval v rozmezí $U = 195 \text{ mV}$ až $U = 220 \text{ mV}$. Při konečném měření ORP v čase $t = 54$ dní byly naměřeny hodnoty u kladné elektrody $U = 370 \text{ mV}$ a u záporné elektrody hodnoty $U = -160 \text{ mV}$.



Obr. 35: Vývoj ORP v čase (titan)

Počáteční hodnoty vodivosti byly změřeny $\kappa = 164 \mu\text{S/cm}$ až $\kappa = 195 \mu\text{S/cm}$. V době ukončení experimentu se vodivost pohybovala na hodnotách pro kladnou elektrodu $\kappa = 270 \mu\text{S/cm}$ a pro zápornou elektrodu $\kappa = 127 \mu\text{S/cm}$.



Obr. 36: Vývoj vodivosti v čase (titan)



Obr. 37: Titanové elektrody v den ukončení pokusu
(spodní modrý pruh na záporné elektrodě je výsledkem předchozího testování a není způsoben chemickými reakcemi během akváriového testu)

3.1.4 Shrnutí

Všechny experimenty byly provedeny s elektrodami z materiálů, které by svým rozpouštěním při použití na lokalitách nevytvářely nová rizika v horninovém prostředí, a které se vyznačují nižším přepětím pro vylučování vodíku, což by dle provedené rešerše mělo mít pozitivní vliv na redukci CIU. Reduktivních podmínek bylo dosaženo pro všechny elektrody. Nejnižší hodnoty pH a ORP, a tím pádem nejprůhodnější redukční podmínky z pohledu redukce CIU, vykazovaly elektrody titanové.

Oproti tomu elektrody ze standardní oceli vykazovaly nejvyšší hodnoty pH i ORP. U korozivzdorných elektrod byl nepatrně uspokojivější výsledek, příměsi mají patrně dobrý vliv na elektrickou vodivost.

Z hlediska sledování procházejícího proudu byly jeho vyšší hodnoty pozorovány obecně při použití ocelových elektrod. Titanové elektrody, ačkoli je titan dobře vodivý prvek, vykazovaly nižší hodnoty procházejícího proudu, což bylo pravděpodobně způsobeno vytvořením oxidické vrstvy na povrchu elektrody. Ačkoli je tento materiál v podstatě nereaktivní s okolím, při použití jako elektrody titan tuto schopnost ztrácí.

Z praktického hlediska jsou ocelové elektrody cenově dostupnější, ovšem více podléhají korozi. Proto bude nutné je v dlouhodobějších aplikacích po určité době nahradit novými.

3.2 Reaktorové testy

Popis průběhů v grafech pro jednotlivé elektrody bude pro názornost u všech grafů uveden zjednodušeně následujícím způsobem: „+“ u názvu v legendě značí kladnou elektrodu, „-“ u názvu v legendě značí zápornou elektrodu. Tedy např. „pH +“ popisuje průběh naměřeného pH v okolí kladné elektrody; „cond -“ popisuje průběh naměřené vodivosti v okolí záporné elektrody. Tímto zjednodušeným způsobem budou popsány všechny fyzikálně-chemické parametry.

Křivka označená symbolem „P“ v legendě značí příkon (W) u všech fyzikálně-chemických parametrů.

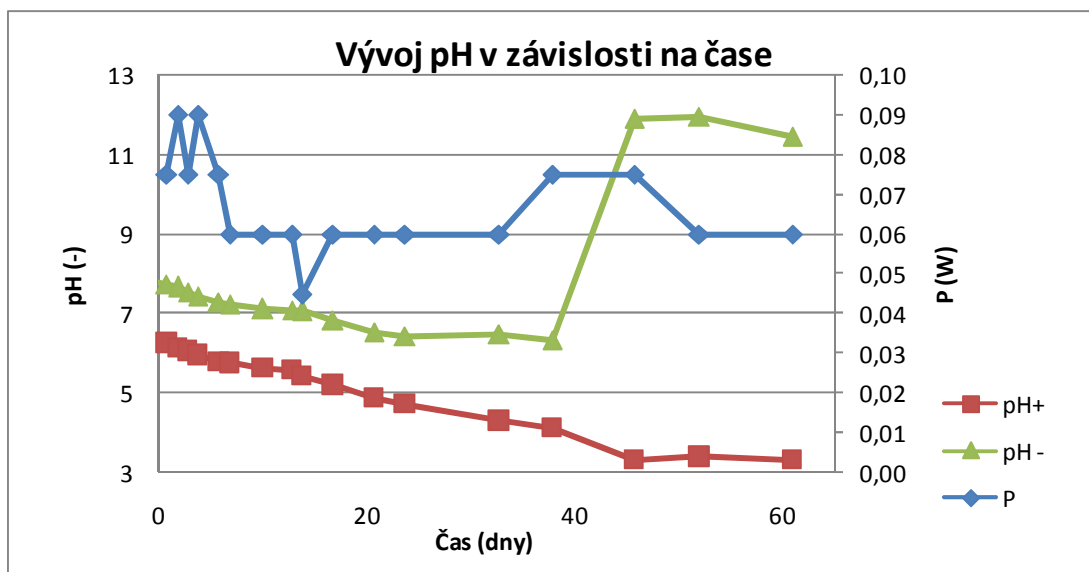
3.2.1 Reaktor 1

První provedení reaktorového testu bylo zamýšleno přednostně jako ověření provozuschopnosti teoretického návrhu aparatury.

Zhodnocení elektrokinetiky:

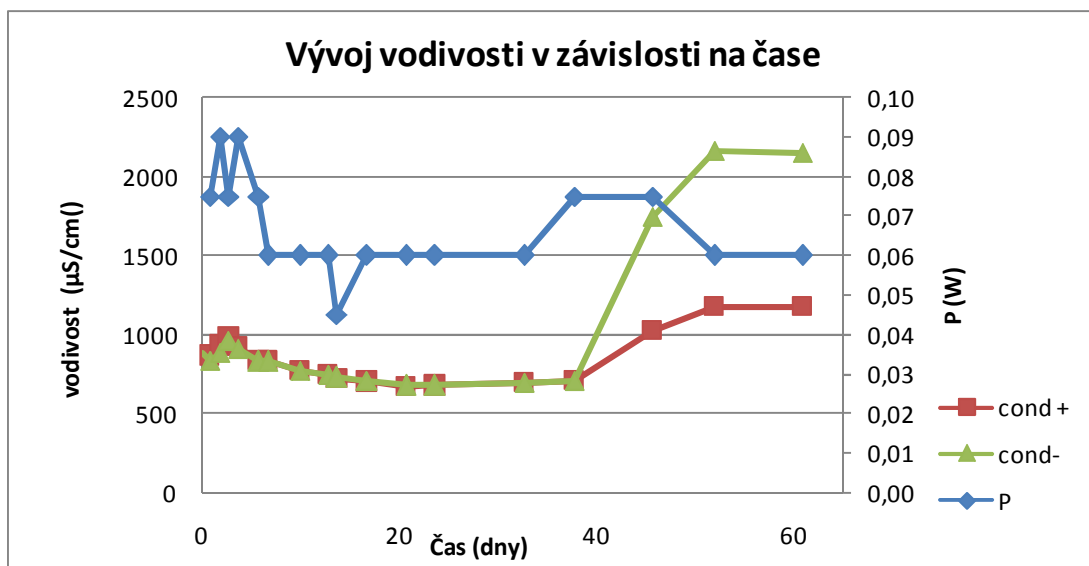
Reaktor byl spuštěn s napětím o permanentní hodnotě $U = 15$ V. Kontaminovaná voda byla odebrána z lokality Karbox Hořice. Napětí bylo nastaveno tak, aby proudová hustota odpovídala hodnotám na lokalitě v Hořicích.

V okolí záporné elektrody, kde probíhá elektroredukce, hodnoty pH poukazovaly na zásadité prostředí s $\text{pH} = 11,5$, vodivost zde byla vyšší než u elektrody kladné. To vypovídá o nastavení redukčních podmínkách potřebných pro účinnou elektroredukci.



Obr. 38: Vývoj pH v závislosti na čase

Rostoucí vodivost byla způsobena únikem elektrolytu KCl ze sond ORP, které byly porušeny pravděpodobně v důsledku procházejícího proudu z vnějšího zdroje.



Obr. 39: Vývoj vodivosti v závislosti na čase

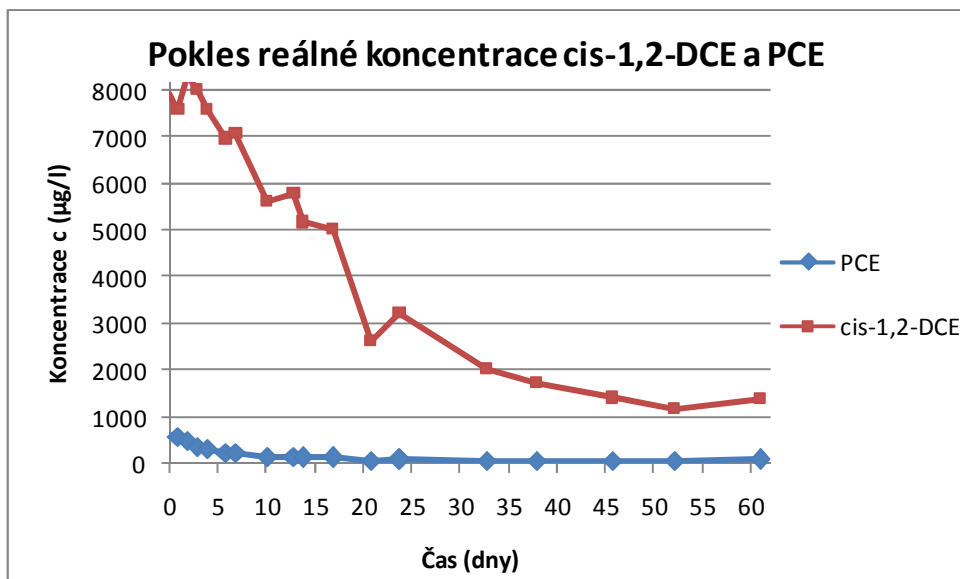
Bohužel nebylo možné kontinuálně zaznamenat oxidačně-redukční potenciál, protože při spuštění zdroje elektrického napětí sondy nebyly schopné odfiltrovat tento další zdroj a měření bylo proto výrazně zkresleno.

V konečném důsledku sondy vykazovaly hodnoty mimo jejich měřicí rozsah (tzn. $U = \pm 1000$ mV a více) a měření ORP bylo možné pouze při vypnutém zdroji napětí, a to pouze orientačně, v době odběru po několikaminutovém ustálení. Navíc byla zjištěna špatná dlouhodobá těsnost těchto sond, kdy docházelo k úniku jejich pracovního roztoku (3 M roztok KCl) do reaktorů, což se projevilo na rostoucí měřené vodivosti v reaktorech. Proto bylo po několika dnech od kontinuálního záznamu hodnot ORP ustoupeno a do budoucna nebylo používáno. Protože však musely být dále odebírány vzorky vody pro měření ORP, byl také zrušen kontinuální záznam pH a vodivosti (aby bylo zamezeno dalším únikům pracovního roztoku sond do reaktorů). Všechny tyto tři fyzikálně-chemické parametry pak byly měřeny společně v rámci jednoho odběru.

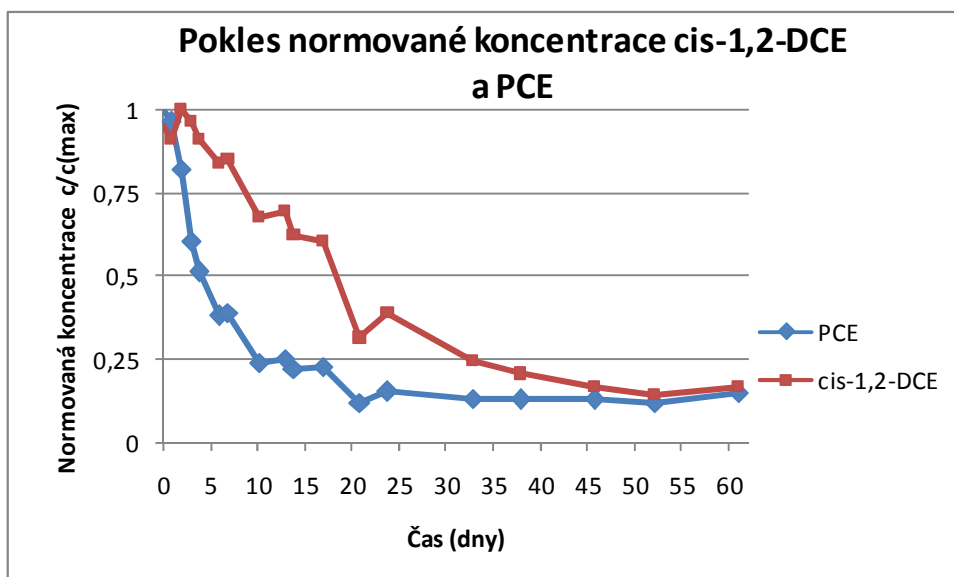
Hodnocení elektrolytického rozkladu:

Pro lepší přehlednost jsou uvedeny grafy s výsledky reálných koncentrací a normovaných koncentrací. Hodnoty měření meziproduktů na GC byly normovány vždy největší naměřenou hodnotou z celé sady meziproduktů.

Jako hlavní kontaminanty použité vody byly detekovány cis-1,2-DCE v koncentraci $c = 8000 \mu\text{g/l}$ a PCE v koncentraci $c = 600 \mu\text{g/l}$. Sledovaný pokles koncentrace PCE v čase byl naměřen na 20 % původní koncentrace. Při poklesu kontaminantů byl očekáván nárůst koncentrace cis-1,2-DCE po rozkladu PCE a vznik některých kontaminantů po rozkladu stávajícího cis-1,2-DCE v závislosti na době a efektivitě elektroredukce. Byla detekována emise meziproductů TCE, cis-1,2-DCE a VC.

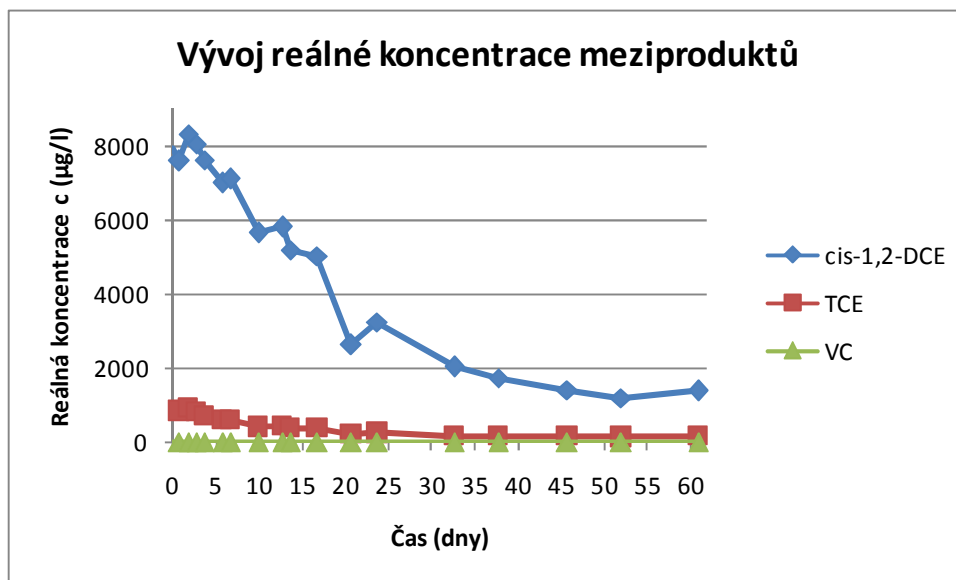


Obr. 40: Graf závislosti poklesu reálné koncentrace cis-1,2-DCE a PCE v čase

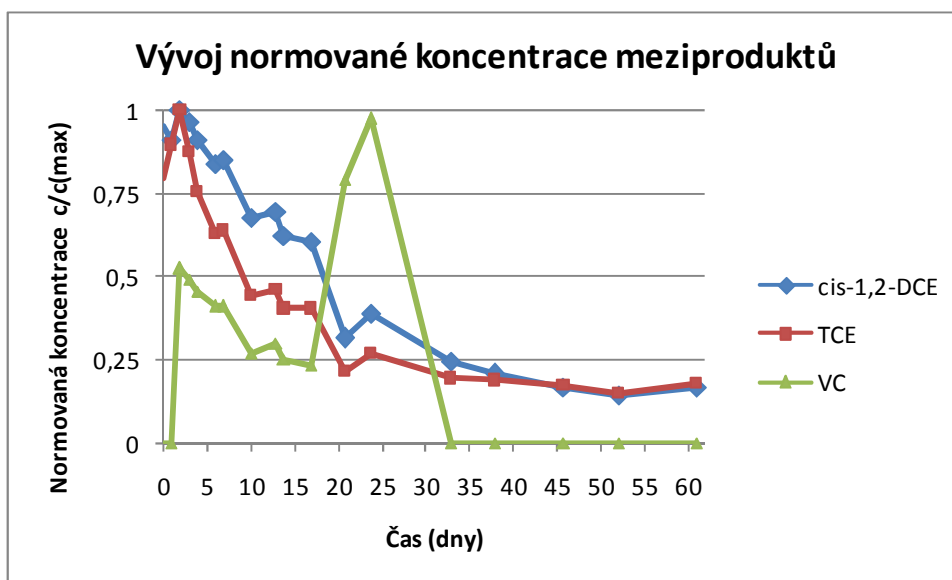


Obr. 41: Graf závislosti poklesu normované koncentrace cis-1,2-DCE a PCE v čase

Jako nejvíce zastoupený meziprodukt byl detekován cis-1,2-DCE, nižší koncentrace vykazoval TCE a v malém množství byl detekován VC. Prvotní nárůst cis-1,2-DCE svědčí o účinnosti této metody, ovšem jeho pokles nebyl doprovázen zvyšujícím se množstvím VC.



Obr. 42: Graf závislosti reálných hodnot koncentrace meziproduktů v čase



Obr. 43: Graf závislosti normovaných hodnot koncentrace meziproduktů v čase

Degradace kontaminované vody z lokality pouhým stárnutím byla naměřena o 30 % původní koncentrace celkového množství CIU během 60 dnů. Toto byl první test, při kterém ještě nebyl použit slepý reaktor, který v budoucích experimentech prokázal, že přirozený pokles koncentrací ať v důsledku systémové chyby při odběrech,

nebo přirozenou atenuací, dosahuje daleko vyšších hodnot. Proto bylo provedeno měření v odběrné nádobě, ve které byla podzemní voda přivezena z lokality.

Tab. 1: Měřené hodnoty slepého vzorku v čase $t = 1$ den a $t = 61$ dní

Reálná data					
Čas (den)	cis-1.2-DCE	PCE	TCE	VC	Suma
1	7918	613	739	0	9270
61	5231	617	488	0	6353
Normovaná data					
Čas (den)	cis-1.2-DCE	PCE	TCE	VC	Suma
1	1,00	0,99	1,00	0,00	1,00
61	0,66	1,00	0,66	0,00	0,69

Doplňkové analýzy:

Zachycení vývoje rozkladu elektrod bylo sledováno pomocí rozboru odebraných vzorků na ICP-OES, kde byly detekovány rozpuštěné železné ionty. Míra rozkladu je dokumentována na přiložených fotografiích.

Odebrané vzorky byly pro měření na ICP-OES upraveny následujícím způsobem. Z vodných vzorků (výstupní voda, vstupní suspenze) bylo po zhomogenizování odebráno 10 ml, přidáno 20 ml HCl (36 %) a poté 5 ml H₂O₂ (30 %). Po zreagování vzorku a rozpuštění veškerého železa bylo přidáno 100 ml H₂O.

Tab. 1: Měření vzorků na ICP pro detekci míry rozkladu elektrod

Čas (den)	Záporná elektroda (mg/l)	Kladná elektroda (mg/l)
1	1,8	8,9
2	6,9	6,3
14	0,2	2,5
25	7,9	7,6
61	646,6	1468,1

Během trvání experimentu byly odebírány vodné vzorky pro analýzu rozpuštěných iontů na iontovém chromatografu. Z celkového výčtu vzniklých produktů při elektroredukci chlorovaných uhlovodíků byly nejvíce zastoupeny chloridové anionty, dále anionty síry. Ostatní detekované ionty byly rozpoznány až na výjimky v řádu setin až jednotek miligramů v litru.

Vysoký nárůst chloridových iontů byl způsoben již zmíněným únikem elektrolytu elektrod s chloridem draselným do systému.

Tab. 2: Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích

Kladná elektroda						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
1	24,7	0,2	0	0,1	0,2	65,8
2	30	0	0,5	0,0	0	66,3
14	114,9	0	0,6	0,1	0,1	62,5
20	126,1	0	0,1	0,9	0	57,5
25	134,9	0	0,1	0	0	54,1
34	119,9	0	12,3	17,0	0	49,4
61	257,4	3,6	4,7	0	0	115,8
Záporná elektroda						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
1	24,1	0	0,2	0	0,3	65,6
2	29,6	0	0,1	0,1	1,1	65,7
14	114,8	0	0	1,1	0	61,9
20	125,4	0	0,2	0,3	0,2	57,9
25	133,2	0,2	0,1	0	0	53,5
34	128,2	5,7	2,5	2,1	0,7	59,6
61	67,3	0	9,6	0,2	0	17,5
Souhrn						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
1	24,3	0,1	0,1	0,1	0,3	65,7
2	29,8	0	0,3	0,1	0,6	66,0
14	114,8	0	0,3	0,6	0,1	62,2
20	125,7	0	0,1	0,6	0,1	57,7
25	134,0	0,1	0,1	0	0	53,8
34	124,0	2,8	7,4	9,5	0,3	54,5
61	162,3	1,8	7,2	0,1	0	66,7

Na následujících obrázcích (obr. 44 a obr. 45) je zaznamenán stav elektrod a celého systému po skončení experimentu.



a) kladná



b) záporná

Obr. 44: Stav ocelových elektrod po skončení experimentu



a)



b)

Obr. 45: Aparatura a) před spuštěním, b) v čase $t=35$ dní

Experiment byl ukončen v čase $t=61$ dní.

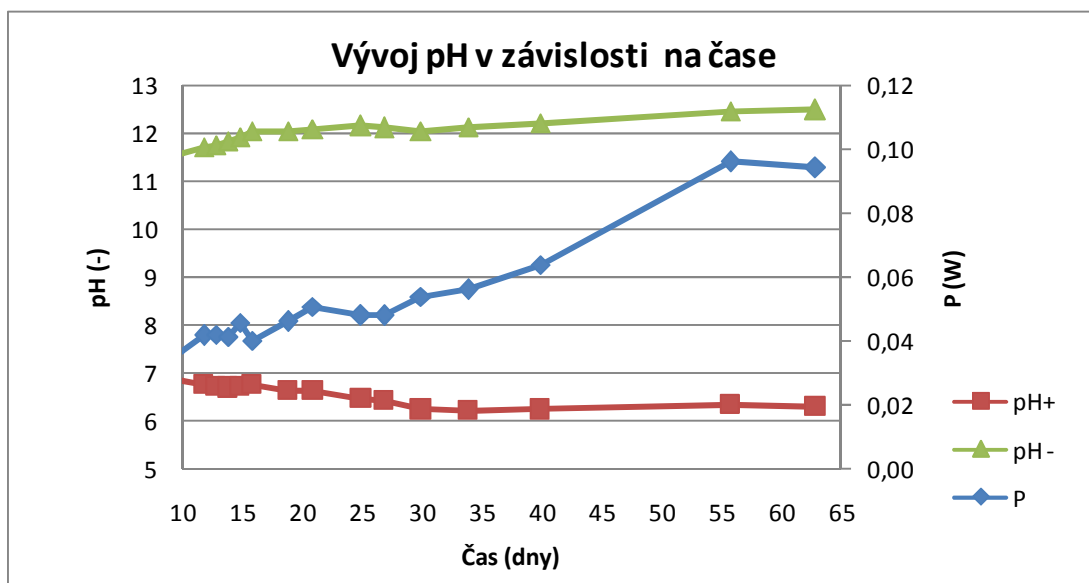
3.2.2 Reaktor 2

Zhodnocení elektrokinetiky:

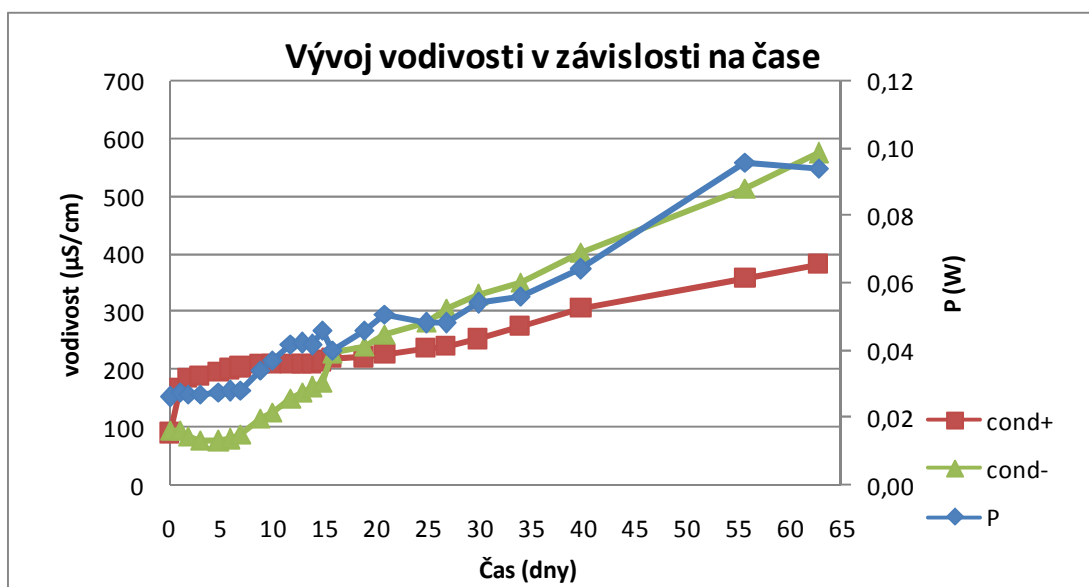
Napětí v reaktoru bylo po celou dobu trvání testu nastaveno na kontaktní hodnotu $U = 20$ V. Kontaminovaná voda byla z areálu Preciosa Liberec – Minkovice. Tato voda se oproti vodě z lokality Hořice vyznačuje vyšším zastoupením PCE v sumě CIU (až přes 90 %) a nižší mineralizací, která se projevuje menšími hodnotami protékajícího proudu.

V okolí katody bylo naměřeno pH poukazující na zásadité prostředí, opět zde byly spotřebovávány vodíkové kationty, což vedlo k převaze hydroxylových iontů.

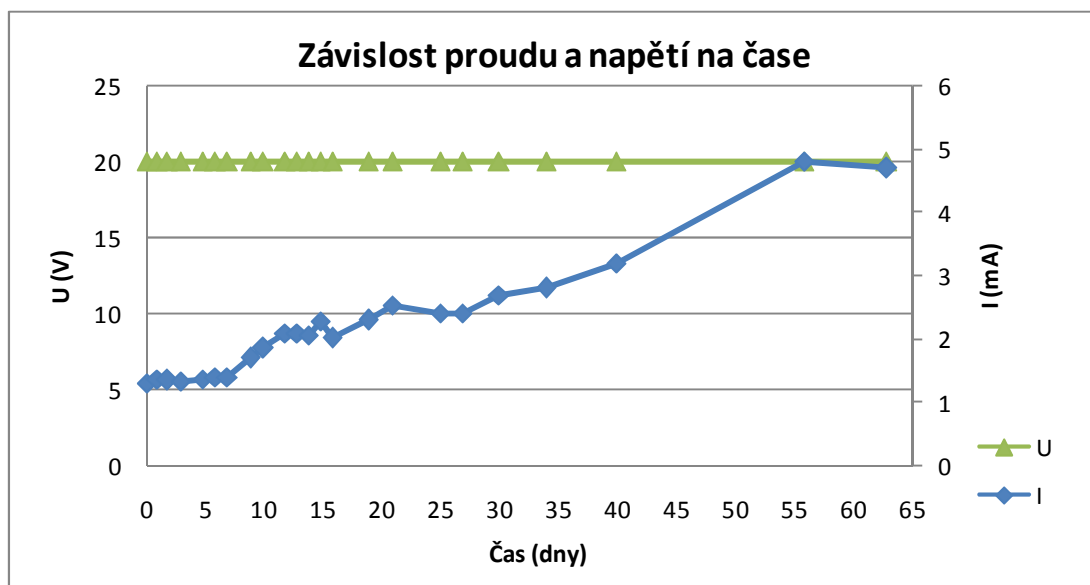
Napětí bylo nastaveno na konstantní hodnotu, došlo k průběžnému odklonu hodnot pH od neutrální oblasti. Hodnoty vodivosti nevykazovaly markantnější změny, během celého experimentu nepřesáhly hodnoty 1 mS/cm.



Obr. 46: Graf vývoje pH v závislosti na čase



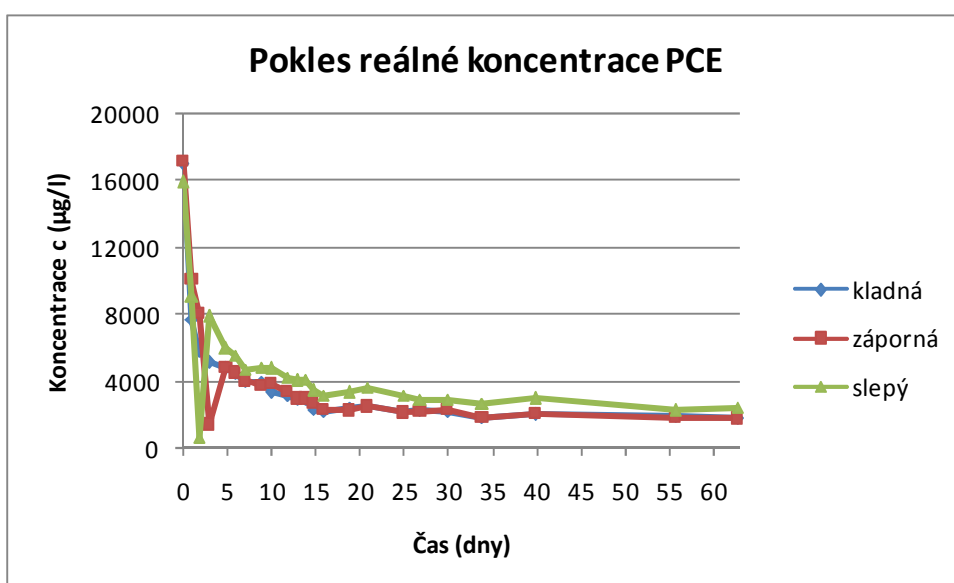
Obr. 47: Graf vývoje vodivosti v závislosti na čase



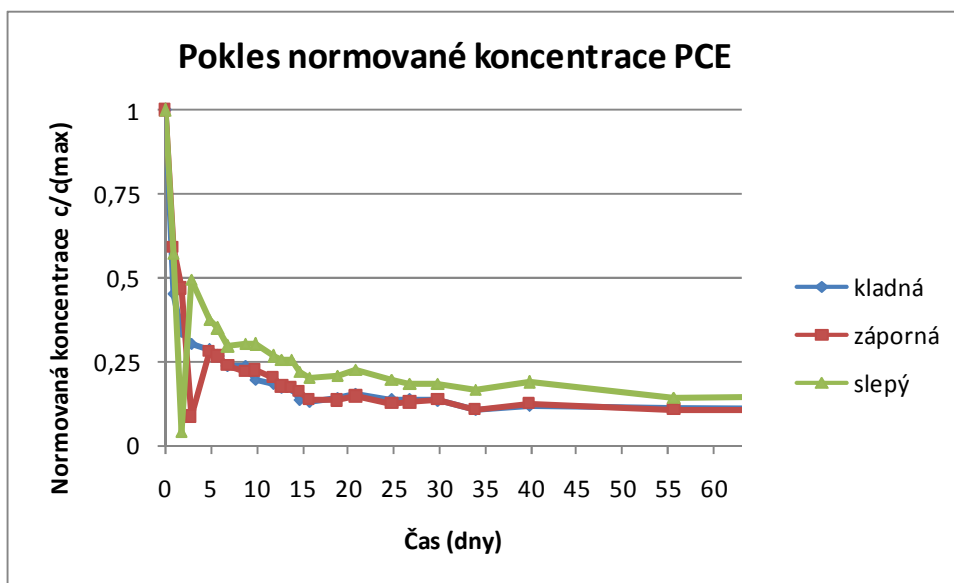
Obr. 48: Vývoj proudu (mA) a napětí (V) v čase

Zhodnocení elektrolytického rozkladu:

Počáteční koncentrace CIU byla $c = 17 \text{ mg/l}$ PCE, TCE ani cis-1,2-DCE nebyl na počátku detekován. V průběhu experimentu byl zaznamenán pokles PCE pod 50 % původní koncentrace během prvních tří dnů od spuštění experimentu. Po ukončení experimentu bylo detekováno množství 15 % PCE oproti počáteční koncentraci. Při odděleném uspořádání nebyl pozorován vyšší vliv elektoredukce na pokles koncentrace PCE než ve slepém reaktoru.



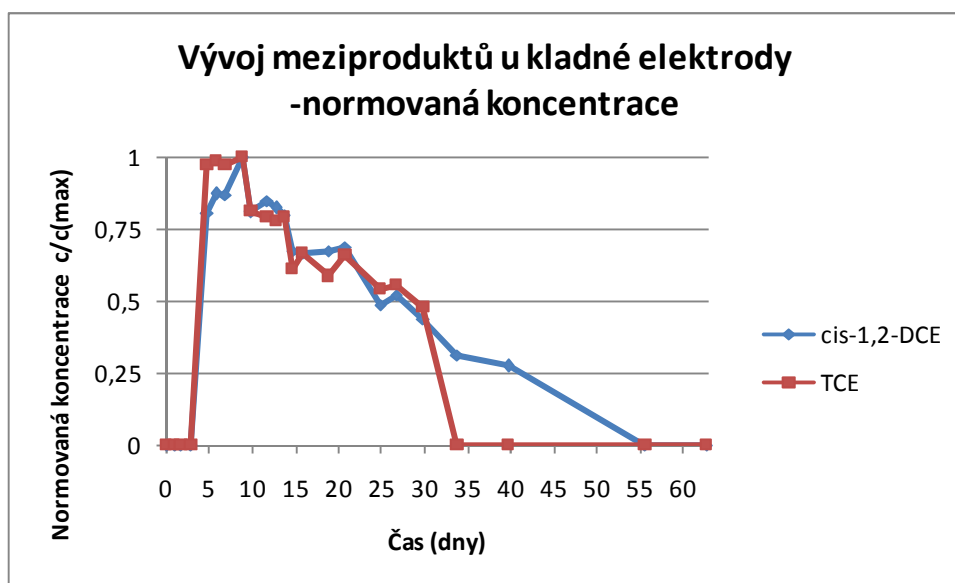
Obr. 49: Vývoj reálné koncentrace PCE v čase



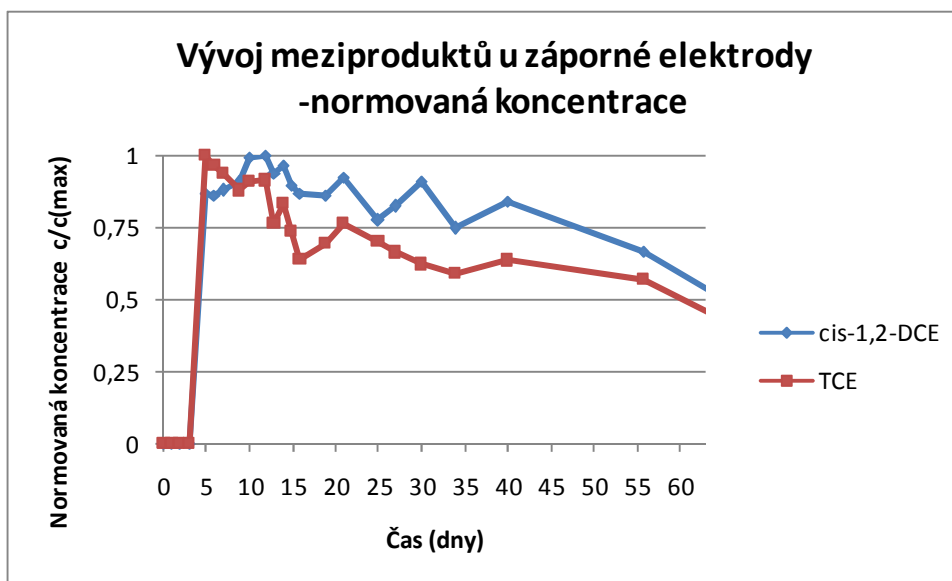
Obr. 50: Vývoj normované koncentrace PCE v čase

V průběhu experimentu byly detekovány pomocí GC/MS meziproducty TCE a cis-1,2-DCE. Meziproduct vinylchlorid nebyl detekován v celém průběhu trvání experimentu v žádném z reaktorů.

Ve slepém reaktoru bylo detekováno vyšší množství TCE s nejdelší prodlevou od počátku pokusu. V reaktoru s kladnou elektrodou byl výskyt meziproductů zaznamenán nejdříve, vyšší koncentrace byla naměřena u cis-1,2-DCE a postupně byly oba kontaminanty odbourány z vodné fáze.

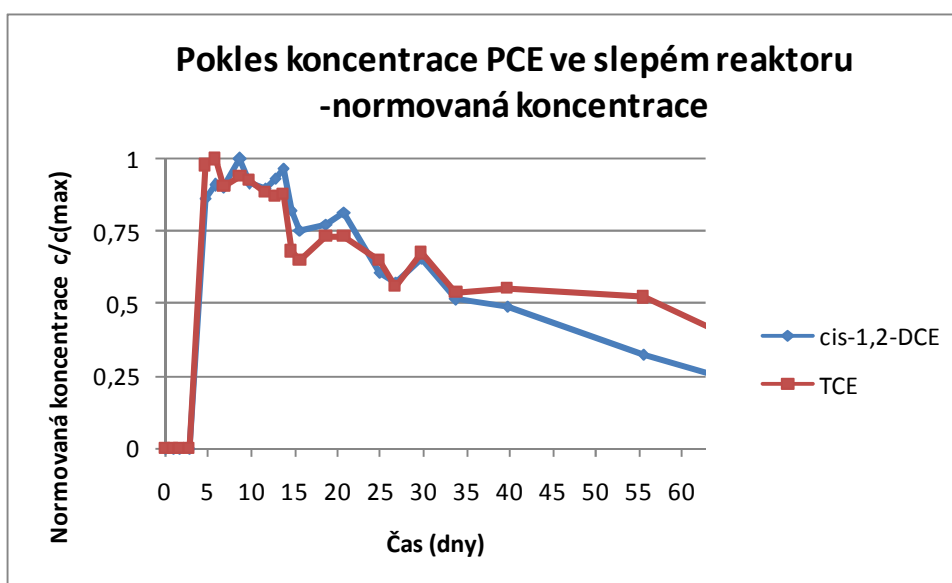


Obr. 51: Vývoj meziproductů u kladné elektrody – normované koncentrace



Obr. 52: Vývoj meziproduktů u záporné elektrody – normované koncentrace

Koncentrace meziproduktů TCE a cis-1,2-DCE byla téměř shodná ve slepém reaktoru a v anodické části odděleného reaktoru.



Obr. 53: Vývoj meziproduktů ve slepém reaktoru – normované koncentrace

Doplňkové analýzy:

Byly odebírány vzorky pro analýzu na iontový chromatograf. Byly detekovány chloridové ionty jako konečný produkt elektoredukce, jejich koncentrace byla vyšší u kladné elektrody, kterou byly přitahovány. Ostatní ionty byly detekovány v zanedbatelném množství.

Tab. 3: Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích

Kladná elektroda						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	3,5	0,1	0	0,4	0	2,6
7	22,1	0,5	0	11,3	0,3	4,2
15	34,1	0,5	0	8,6	0	6,0
27	52,1	0,4	0,2	5,2	0	5,3
40	72,8	0,3	0	2,1	0	2,4
56	71,2	0,5	0,2	0,5	0	0,8
63	100,1	0,6	0	0,5	0	4,5
Záporná elektroda						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	3,5	0,1	0	0,4	0	2,6
7	0,9	0,1	0	0,5	0	0,3
15	1,7	0	0	0,3	0	0,2
27	1,5	0,1	0	0,5	0	0,4
40	3,3	0,1	0	0,9	0	0
56	5,9	0,4	0	0,2	0	0,8
63	1,7	0,3	0	0,2	0	0,3
Slepý reaktor						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	2,6	0,2	0	5,7	0	2,4
7	11,1	0,3	0	0,1	0	2,3
15	3,4	0,3	0	0,1	0	1,7
27	1,9	0,3	0	0,1	0	2
40	2,5	0,5	0	0,6	0	2,3
56	6,3	0,1	0	0,5	0,4	2,8
63	6,3	1,5	0	2,4	0	3,4

Na obr.54 je dokumentován stav elektrod po skončení experimentu.



a) kladná

b) záporná

Obr. 54: Stav ocelových elektrod po skončení experimentu

Experiment byl spuštěn po dobu 63 dní.

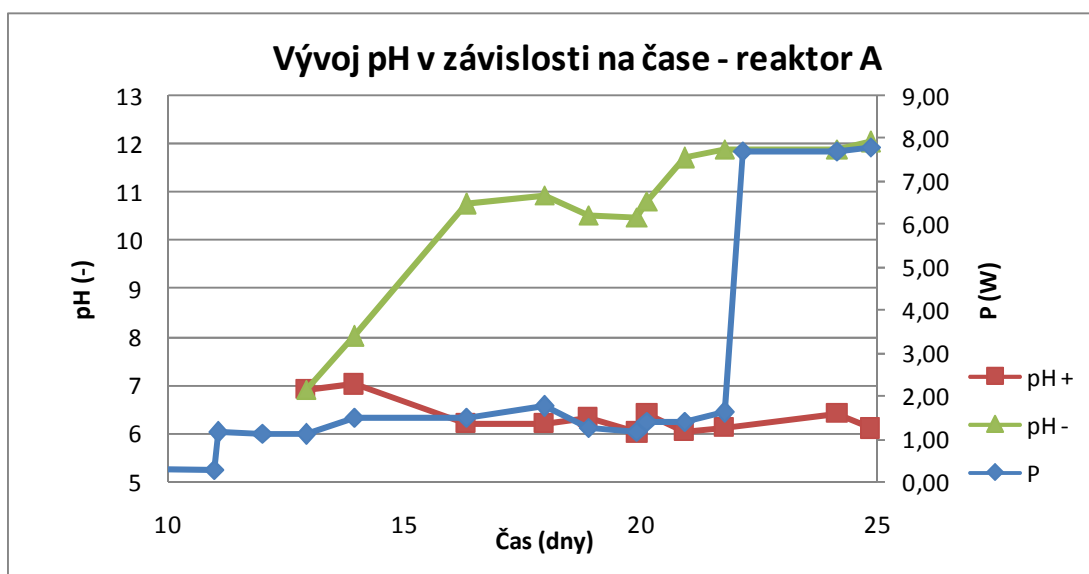
3.2.3 Reaktor 3

Hodnocení elektrokinetiky:

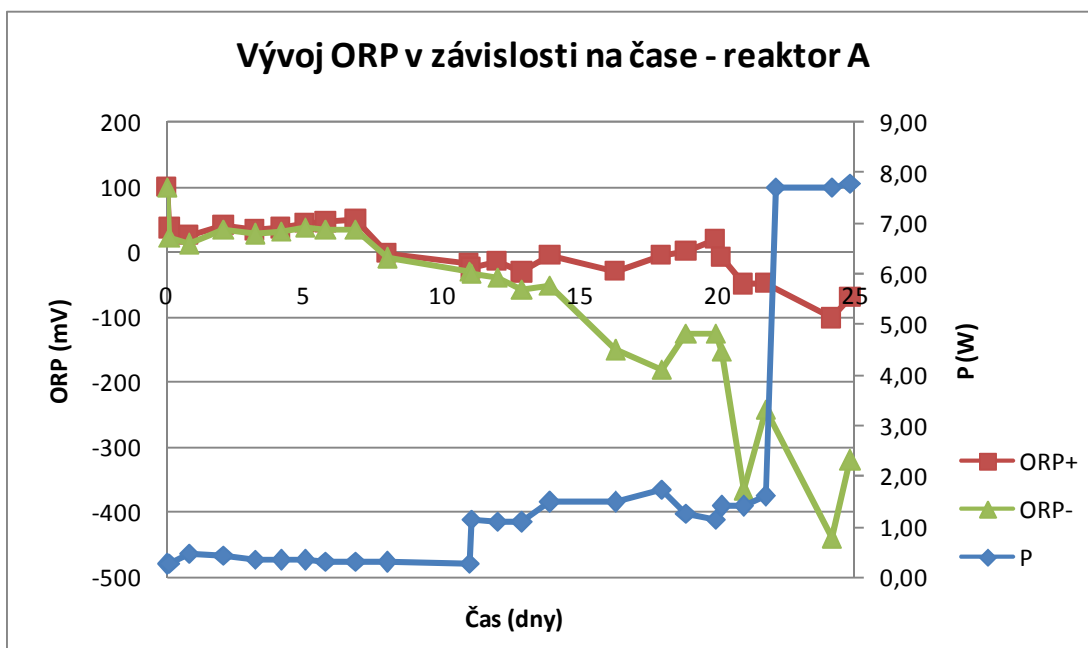
Pro reaktor A bylo nastaveno počáteční napětí $U = 80$ V, pro reaktor B bylo nastaveno napětí $U = 40$ V. V průběhu experimentu bylo napětí zvyšováno v čase $t = 11$ dní o hodnotu 80 V. V čase $t = 20$ dní byla do obou reaktorů přidána sůl a napětí bylo sníženo. Pro náplň obou reaktorů byla použita kontaminovaná podzemní voda z lokality Preciosa Liberec – Minkovice.

Při zasolení byl přidán 1 g Na_2SO_4 na celý objem reaktorů, následně byl detekován nárůst procházejícího proudu při konstantním napětí (v grafech nárůst ve 22. dni). U obou reaktorů byla pozorována změna pH do zásadité resp. kyselé oblasti. Reaktory s vyšším napětím vykazovaly hodnoty ORP výraznějšího reduktivního prostředí.

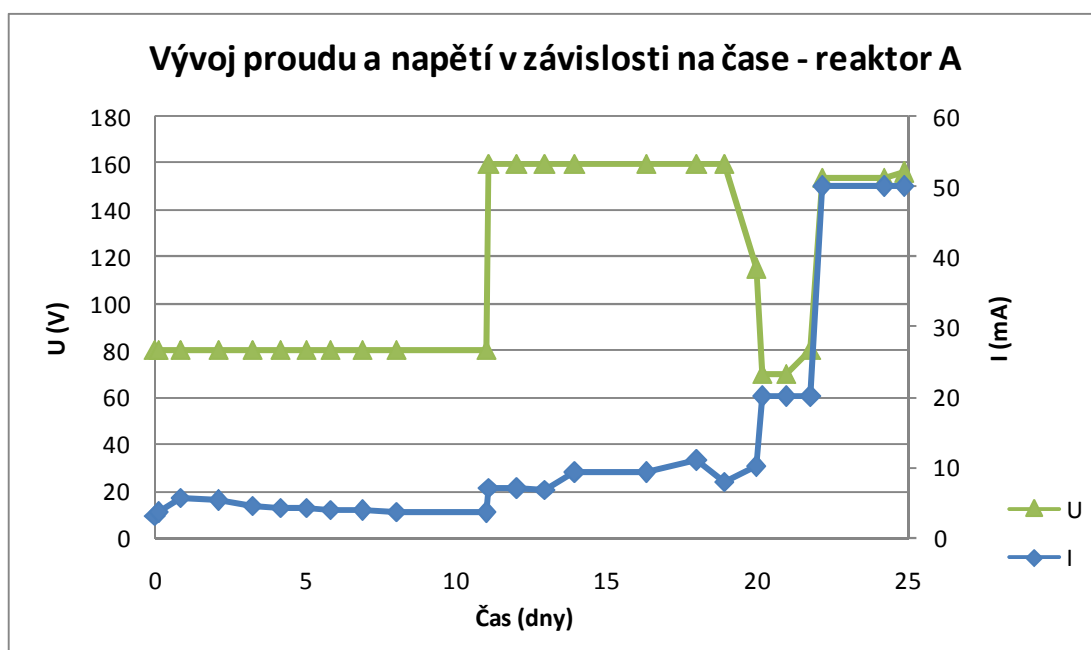
Pro reaktor A byla pozorována změna hodnot ORP od výkonu $P = 1,1$ W až k hodnotě $U = -450$ mV.



Obr. 55: Vývoj pH v závislosti na čase

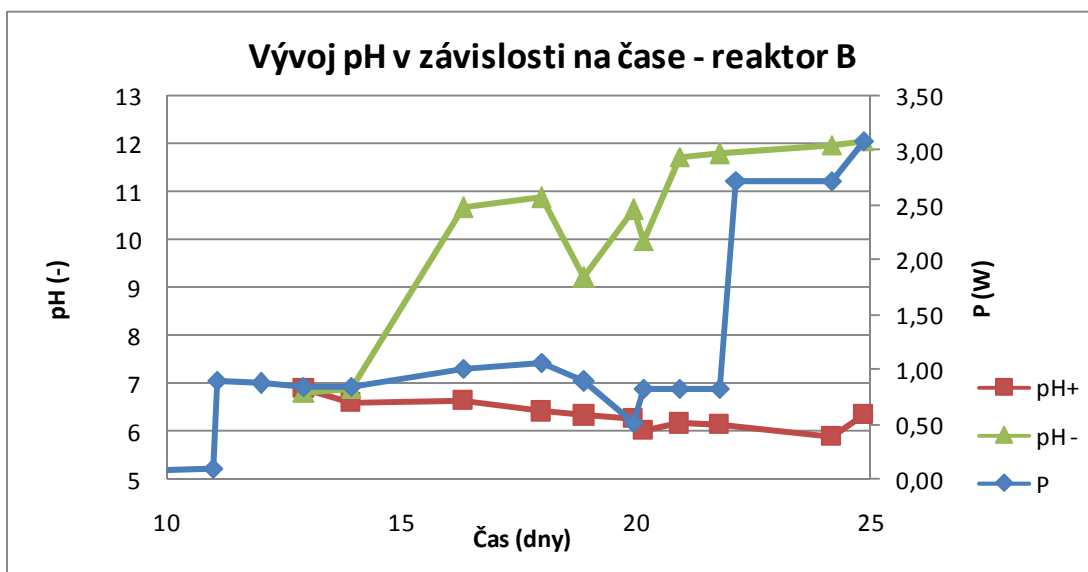


Obr. 56: Vývoj ORP v závislosti na čase

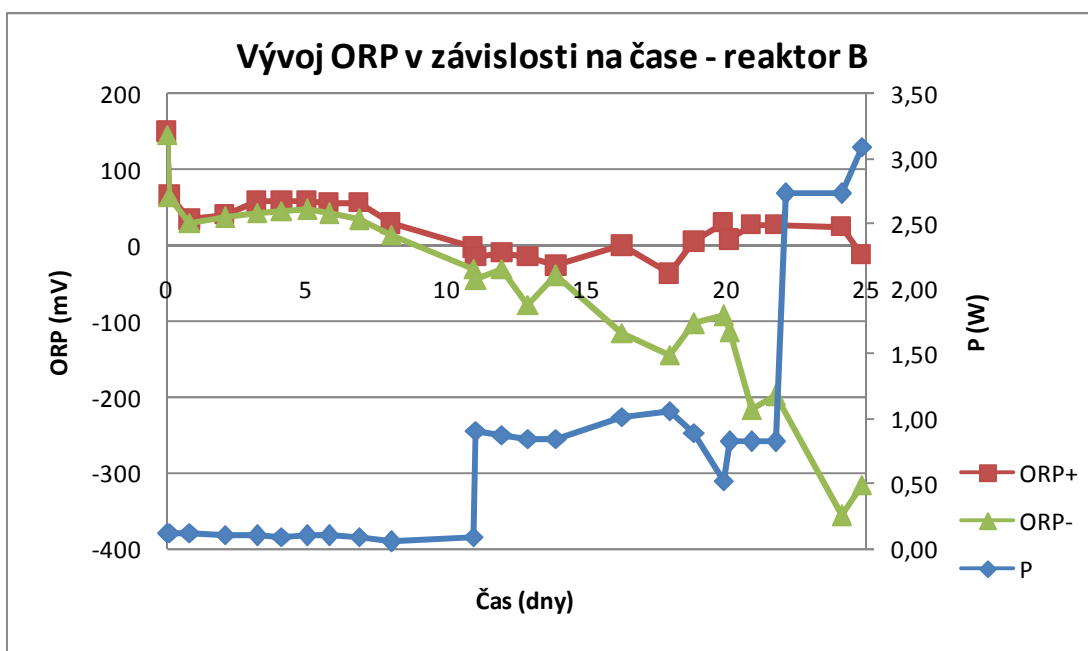


Obr. 57: Vývoj napětí a proudu v závislosti na čase

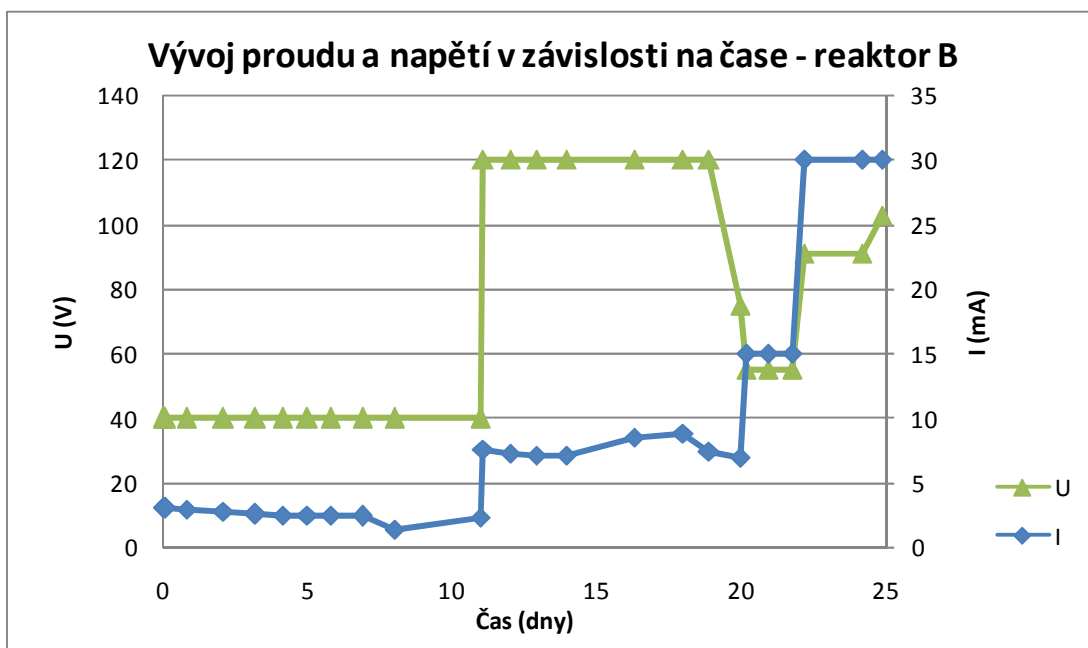
Pro reaktor B, oddíl s kladnou elektrodou emitující elektrony se ustavily vyšší hodnoty pH zásadité oblasti a hodnoty ORP vykazovaly reduktivní prostředí se zápornými hodnotami $U = -390 \text{ mV}$. Změna fyzikálně-chemických parametrů byla pozorovatelná od výkonu $P = 1 \text{ W}$.



Obr. 58: Vývoj pH v závislosti na čase



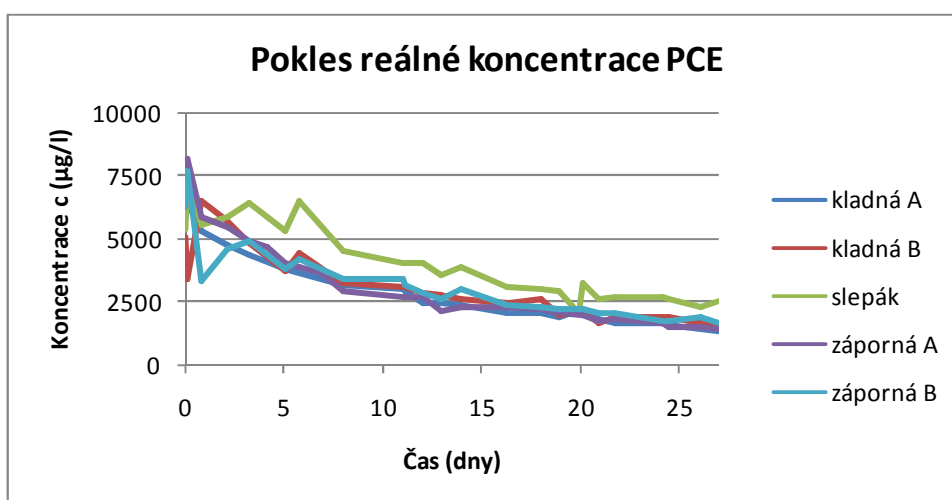
Obr. 59: Vývoj ORP v závislosti na čase



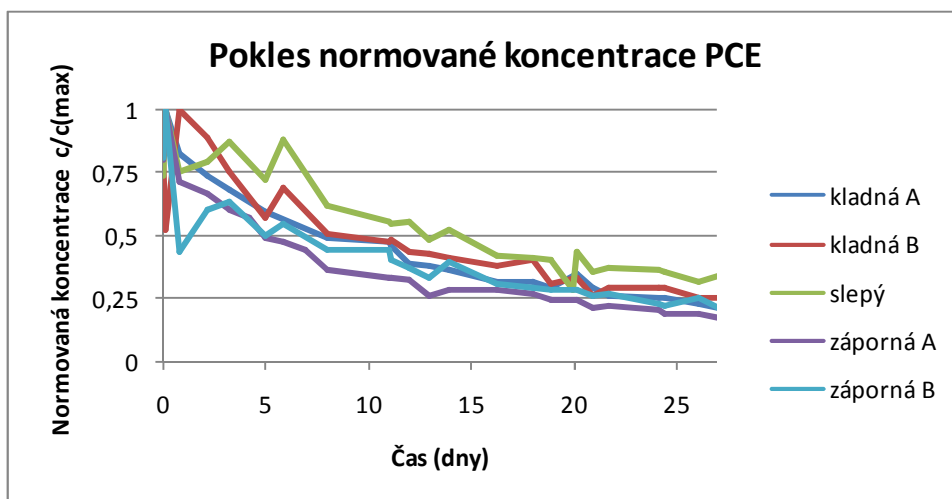
Obr. 60: Vývoj napětí a proudu v závislosti na čase

Zhodnocení elektrokinetického rozkladu:

Ihned po odběru kontaminované vody z lokality v ní byl obsažen pouze kontaminant PCE o koncentraci $c = 6,6 \text{ mg/l}$. Pokles kontaminantu PCE byl naměřen na 20 % své původní koncentrace pro všechny reaktory, tzn. konečná koncentrace PCE byla naměřena na $c = 1,6 \text{ mg/l}$. Ve slepém reaktoru došlo k poklesu na 30 % původní koncentrace.



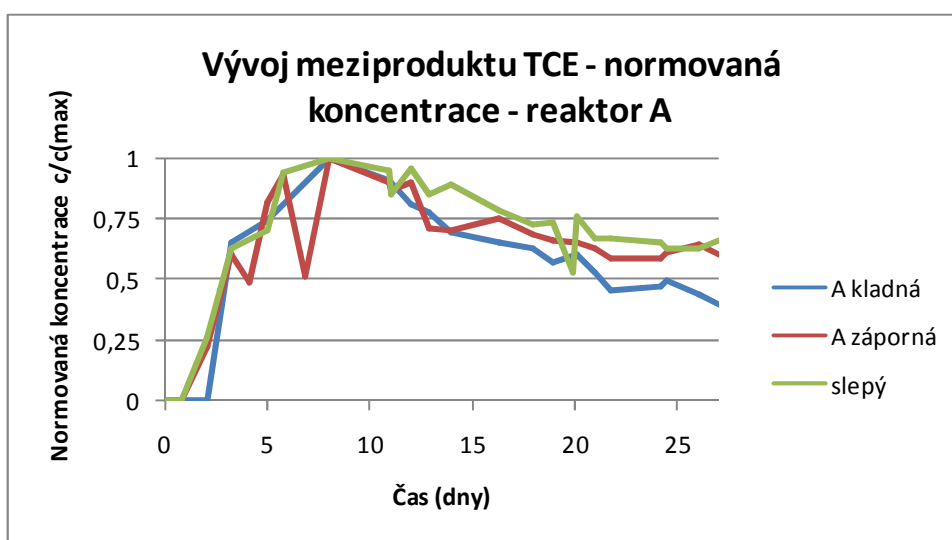
Obr. 61: Pokles reálné koncentrace PCE v čase



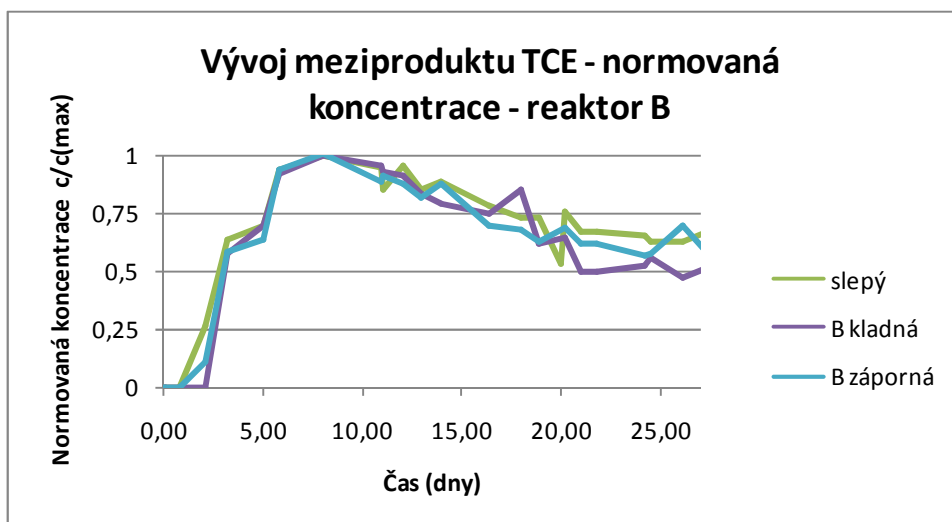
Obr. 62: Pokles normované koncentrace PCE v čase

Z očekávaných meziproduktů byl na GC detekován pouze trichloretylen. Data byla opět porovnána se slepým reaktorem, koncentrace byla pro názornost normována nejvyšší naměřenou hodnotou ze všech částí reaktorů.

Ve slepém reaktoru byla naměřena nejvyšší koncentrace TCE, nejnižší koncentrace byly detekovány v reaktorech s kladnou elektrodou. U reaktoru s vyšším napětím byl u kladné elektrody pozorován kratší čas pro detekci TCE, u reaktoru s nižším napětím toto pozorováno nebylo.



Obr. 63: Vývoj meziproduktu TCE pro reaktor A – normovaná koncentrace



Obr. 64: Vývoj meziproduktu TCE pro reaktor B – normovaná koncentrace

Pro ilustraci byly pořízeny fotografie elektrod použitých pro experimenty. Obrázky zachycují stav po ukončení pokusů.

Doplňkové analýzy:

Míra rozkladu ocelových elektrod byla při ukončení pokusu stanovena na hodnoty koncentrace desítek až stovek mg/l. Pro slepý reaktor bylo detekováno pouze stopové množství rozpuštěného železa ve vodě.

Tab. 4: Měření rozkladu elektrod na ICP - OES

Čas (dny)	Reaktor A+ (mg/l)	Reaktor A- (mg/l)	Reaktor B+ (mg/l)	Reaktor B- (mg/l)	Slepý reaktor (mg/l)
0	19,51	18,27	15,53	27,40	17,65
7	20,56	21,30	1,20	1,16	1,49
14	23,63	22,35	18,99	19,48	18,47
21	119,87	42,05	129,29	73,32	20,70
27	183,69	181,40	191,95	90,11	5,93

Tab. 5: Měřené hodnoty zastoupených iontů ve vodných vzorcích

REAKTOR A - KLADNÁ ELEKTRODA						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	2,6	0,1	0,3	4,8	0	4,2
7	9,8	0,2	0,8	6,4	0	34,1
14	7,3	0,2	0	7,4	0	1,6
21	20,2	0,3	0	3,0	0	196,0
27	33,5	0,8	0,1	1,1	0	213,0
REAKTOR A - ZÁPORNÁ ELEKTRODA						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	11,6	0,2	0	4,6	0,7	2,3
7	4,9	0,1	0,2	7,6	0	4,2
14	8,6	0,2	0	3,9	0	10,6
21	5,0	0,8	0	0,6	0	50,5
27	2,8	0,1	1,5	1,5	36,0	7,8
REAKTOR B - KLADNÁ ELEKTRODA						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	54,3	0,9	0	0,8	0,3	232,9
7	10,5	0,4	0,1	7,3	0	2,1
14	17,5	0,8	0,8	5,7	0,2	10,1
21	23,5	0,4	0	3,8	0	172,9
27	51,9	0,9	0	1,2	0	226,5
REAKTOR B - ZÁPORNÁ ELEKTRODA						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	2,1	2,9	0,2	4,4	0	1,8
7	16,1	0,4	0,3	8,3	1,3	4,3
14	10,6	0,3	0	4,3	0	18,1
21	15,9	0,6	0	5,8	0,8	63,5
27	12,1	0,4	0,4	0,7	0,3	46,9
SLEPÝ REAKTOR						
Čas (den)	Chloridy (mg/l)	Dusitany (mg/l)	Bromidy (mg/l)	Dusičnany (mg/l)	Fosforečnany (mg/l)	Sírany (mg/l)
0	6,8	0,2	0,3	6,8	0,6	4,0
7	6,4	0,6	0,3	5,4	0,3	2,9
14	3,0	0,5	0	8,7	1,0	9,1
21	6,0	0,1	0	7,8	0	28,1
27	12,1	0,2	0,5	3,0	0	29,3



a) kladná



b) záporná

Obr. 65: Stav ocelových elektrod po skončení experimentu – reaktor A



a) kladná



b) záporná

Obr. 66: Stav ocelových elektrod po skončení experimentu - reaktor B

Test byl ukončen po uplynutí 27 dní.

3.2.4 Shrnutí

Pro všechna uspořádání s ocelovými elektrodami bylo dosaženo redukčních podmínek k degradaci chlorovaných uhlovodíků (PCE). Jako mezní hodnota příkonu, přim které bylo možné pozorovat redukci ClU, se pro ocelové elektrody ukázala hodnota příkonu od $P = 1 \text{ W}$.

Při neoddělené uspořádání v experimentu č.1 bylo nastaveno takové napětí, aby proudová hustota odpovídala hodnotě na lokalitě Karbox Hořice, odkud byla kontaminovaná voda pro laboratorní testy přivezena. Při tomto nastavení bylo možné detekovat meziprodukty TCE, cis-1,2-DCE a VC.

V odděleném uspořádání (experiment č.2) bylo nastaveno konstantní napětí $U = 20 \text{ V}$, následně byly detekovány meziprodukty TCE a cis-1,2-DCE. Voda pro tento test byla odebrána z areálu Preciosa Liberec – Minkovice. V tomto uspořádání bylo možné sledovat elektroredukci izolovaně, byla pozorována rychlejší detekce meziproduktů a jejich rychlejší následný pokles. Vyšší koncentrace byla zaznamenána pro cis-1,2-DCE než pro TCE. Pro slepý reaktor pak byla detekována vyšší koncentrace TCE, nižší cis-1,2-DCE s tím, že jejich pokles byl pomalejší.

Pro sadu dvou neoddělených reaktorů a slepého reaktoru (experiment č.3) bylo nastaveno rozdílné napětí, ostatní nastavení byla shodná. Byla zde použita kontaminovaná voda z areálu Preciosa Liberec – Minkovice. U obou reaktorů bylo dosaženo vyššího poklesu PCE než u slepého reaktoru, a to o cca 10 %. Pro reaktor s vyšším napětím byla redukce PCE dle předpokladů rychlejší. Z analýz na iontovém chromatografu byly detekovány chloridové ionty, přičemž vyšší koncentrace se objevily u kladné elektrody (v důsledku přitažlivých sil mezi kladnou elektrodou a zápornými ionty).

Pro všechny sady experimentů byly použity elektrody ze standardní oceli. Jedná se o materiál s nízkým přídatkem legujících látek, a proto byla zaznamenána koroze. Při dlouhodobé aplikaci je nutné elektrody sledovat a pravidelně měnit. Rozpad elektrod byl v průměru zaznamenán podle ICP-OES na 1 % hmotnosti během dvou měsíců.

4 Závěr

Elektrochemické reduktivní metody skrývají velký potenciál pro sanace málo propustných hornin bez nutnosti jejich nákladného vytěžení. Je nutné před samotnou aplikací pečlivě zvážit parametry konkrétní lokality, např. mineralizaci podzemní vody, typ kontaminantu atd. Díky malé náročnosti na technologické vybavení a jednoduchému způsobu řízení se jedná se o relativně levnou sanační metodu. Zvolením vhodné kombinace elektrod lze upravovat jejich životnost, účinnost a potažmo celkové náklady. Na anodu, kde téměř nedochází k rozkladným reakcím kontaminantu, je kladen pouze požadavek dobré elektrické vodivosti a vysoké stálosti v čase, v důsledku elektrolytických reakcí dochází v průběhu sanace k jejímu rozpouštění, je tedy nutno dbát na použití materiálů, které nebudou vnášet další rizika pro horninové prostředí. Případně lze zabránit rozpouštění anody její výrobou z některého ze vzácných kovů (Pt, Au, Pd, Ti), avšak zde je nutno dobře zvážit ekonomickou výhodnost takového kroku a porovnat ji s náklady na obnovu rozpouštějících se elektrod z materiálů levnějších (např. ocel). Katoda pak může být tvořena ocelovým jádrem s povrchovou úpravou pokovením, čímž jsou náklady na tuto metodu snižovány. V rámci pokračování tohoto výzkumu jsou již v běhu testy s elektrodami pokovenými vrstvou paladia.

Největší důraz byl kladen na studium ocelových elektrod, a to z důvodu jejich použití při pilotním testu na lokalitě Hořice. Pro elektrodový materiál z oceli je důležitým parametrem její schopnosti rozkladu chlorovaných kontaminantů vnější napětí dodávané do systému. Vnější napětí musí být dostatečně velké, aby překonalo potenciál vytvářející se u povrchu elektrod. Tento potenciál elektrod je důsledek styku kovu s kapalinou, kdy kationty kovu přechází do vodné fáze systému. Rozkladným činitelem pro elektroreduktivní metody jsou elektrony, které emituje záporná elektroda. Aby mohlo procházet dostatečné množství elektronů elektrolytickým článkem, je nutné tento elektrolytický potenciál překonat vnějším napětím. Hodnota potřebného vnějšího napětí je pro každý materiál různá, z tohoto důvodu není pro elektroredukcí vhodný každý materiál. Z pohledu energetické efektivity elektroredukce je vhodné aplikovat takový potenciál, aby v systému nedocházelo k rozkladu vody, ale byl přednostně rozkládán kontaminant. Tomuto by mělo pomoci právě pokovení elektrod vrstvou paladia, která by měla fungovat jako katalyzátor reakce.

Akváriové testy byly navrženy pro studování dosahu redukčního prostředí od záporné elektrody. Tyto testy prokázaly vznik redukčních podmínek potřebných pro degradaci chlorovaných kontaminantů pro všechny testované materiály (standardní ocel, korozivzdorná ocel, titan). Nejvhodnější podmínky určené hodnotami fyzikálně-chemických parametrů pH a ORP společně s největším dosahem od elektrod byly pozorovány pro oba typy ocelových elektrod. Titanové elektrody v zapojení do elektrolytického článku ztrácí v důsledku oxidace jejich povrchu schopnost reakce s okolím, a proto nebyly shledány vhodnými pro využití v oblasti elektrochemických metod.

Pro reaktorové testy byla na základě literární rešerše navržena aparatura a ověřována její funkčnost. Od předpokládaného kontinuálního měření fyzikálně-chemických parametrů instalovanými sondami bylo upuštěno z technologických důvodů (ukázala se netěsnost ORP elektrod, kdy unikající pracovní roztok elektrody ovlivňoval vodivost vody v reaktorech). Poté byla laboratorní aparatura shledána vhodnou. Reaktorové testy byly zaměřeny na sledování průběhu rozkladu chlorovaných uhlovodíků vlivem aplikovaného elektrického proudu. Byly provedeny tři modifikace reaktorových testů a pro všechna tato uspořádání byly použity elektrody ze standardní oceli. Nejvýhodnějším uspořádáním reaktorů se ukázalo neoddělené uspořádání bez použití membrány, které je také nejbližší reálnému chování v horninovém prostředí. Pokles koncentrací chlorovaných uhlovodíků byl pozorován prakticky pouze na záporné elektrodě v důsledku očekávané redukce (oxidace kontaminantu byla očekávána pouze v malé míře), oproti slepému reaktoru však dosahoval pouze o cca 10% vyšší účinnosti. Pro standardní ocel jakožto elektrodový materiál byla zjištěna hodnota potřebného dodaného příkonu pro nastolení reduktivních podmínek od hodnoty $P = 1 \text{ W}$, od této hraniční hodnoty již bylo možné pozorovat změny fyzikálně-chemických parametrů vedoucí ke vzniku redukčních podmínek.

Předpokládá se pokračování těchto testů v rámci VaV projektu Elsano, kde budou testovány vhodnější materiály, kombinace elektrod a jejich úprava, což by mělo vést k vyšší efektivitě celého procesu.

Použitá literatura a zdroje

- [1] VAN CAUWENBERGHE, L.: Electrokinetics. CLU-IN [Online] 1997. <http://clu.in.org> (accessed Oct 13, 2010).
- [2] NOSEK, J.: Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza. Disertační práce, Technická univerzita v Liberci 2009, Czech Republic.
- [3] SPIEGL, J.: Studium migrace železných nanočástic podpořené elektrickým polem. Bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci, Czech Republic.
- [4] SÁEZ, V. - ESCLAPÉZ VINCENTE, M. D. - et al.: Electrochemical degradation of perchloroethylene in aqueous media: An approach to different strategies. ELSEVIER [Online] 2009. www.elsevier.com/locate/watres (accessed Oct 01, 2010).
- [5] SA V. HO, CHRISTOPHER ATHMER, P. WAYNE SHERIDAN - et al.: The Lasagna Technology for In Situ Soil Remediation 2. Small Field Test, Environmental Science Technology, 1999.
- [6] SA V. HO, CHRISTOPHER ATHMER, P. WAYNE SHERIDAN - et al.: The Lasagna Technology for In Situ Soil Remediation 2. Large Field Test, Environmental Science Technology, 1999.
- [7] FISCHER, O. a kol.: Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy), SPN Praha 1983.
- [8] [online]. Available from <http://www.irz.cz/repository/latky/trichlorethylen.pdf>.
- [9] [online]. Available from <http://www.irz.cz/repository/latky/tetrachlorethylen.pdf>.
- [10] MALIJEVSKÝ, A. a kol.: Breviář z fyzikální chemie. VŠCHT Praha 2000.
- [11] NOVÁK, J.P. a kol.: Fyzikální chemie I. VŠCHT Praha 1999.
- [12] NOVÁK, J.P. a kol.: Fyzikální chemie II. VŠCHT Praha 2001.

- [13] [online]. Available from <http://www.terrancorp.com/remediation/electro.htm>.
- [14] KŮTEK, F.: Anorganická chemie I pro posluchače FPBT. VŠCHT Praha 1986.
- [15] TORII, S.: Electroorganic Reduction Synthesis, Vol. 1., Tokyo and Wiley - VCH Verlag GmbH&Co, 2006.
- [16] COSTENTIN, C., ROBERT, M.: Successive Removal of Chloride Ions from Organic Polychloride Pollutants. Mechanism of Reductive Electrochemical Elimination in Aliphatic Gem-Polychlorides, α,β -Polychloroalkenes, and α,β -Polychloroalkanes in Mildly Protic Medium. *Jacs Articles*, 2003.
- [17] HRABAL, J.: KAR-BOX s.r.o. – vyhodnocení sanačního doprůzkumu. MEGA a.s. 2010.
- [18] [online]. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483050100035X>.

Přílohy

Příloha 1 – Akváriové testy

Tab. 6: Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 1 – standardní ocel

t (dny)	1	2	5	6	8	13	15	17	21	23	27	31	37	51
time	6.10.	7.10.	10.10.	11.10.	13.10.	17.10.	19.10.	21.10.	25.10.	27.10.	31.10.	4.11.	10.11.	24.11.
U=25V														
I(mA)	10,61	9	6	6	5	4	3	4	4	5,8	5,4	5,6	5,4	5,3
pH (-)	6.10.	7.10.	10.10.	11.10.	13.10.	17.10.	19.10.	21.10.	25.10.	27.10.	31.10.	4.11.	10.11.	24.11.
4	7,67	9,43	11	11	11,1	11,2	11	11,1	11	11	10,9	11	11	10,6
5	7,74	8,41	11	11	11	11,3	11,3	11,2	11,3	11,1	11,3	11,2	10,7	10,4
6	7,72	8,31	10	10,5	10,8	11,1	11,2	11	11,2	11,2	11,3	11,3	11,2	10,9
7	7,6	7,76	9	9,6	10,5	11,2	11	11	11,1	11	11	10,4	10,2	9,8
9	7,4	7,47	9,3	8,6	9,5	11	11	10,8	10,3	9,8	9,8	9,5	9,4	8,7
11	7,53	7,52	8	8,2	7,5	9,8	9,2	8,24	8,5	8,2	8,2	8,7	8,2	8
13	7,45	7,51	8	8	7	7,3	6,7	5,9	7	6,3	6,6	6,7	6	6,7
15	7,38	7,39	7,6	7,7	6,5	6	6	5,7	5,8	5,7	6	6,1	5,9	6,3
17	7,36	7,41	7,4	7,1	5,8	5,8	5,9	5,6	5,5	5,4	5,5	5,6	7,7	5,8
19	7,25	7,39	6,6	6	5,8	5,8	5,7	5,4	5	5	5,1	5,2	5,3	5,3
20	6,95	7,09	6,1	6	5,8	5,6	5,6	5,3	5,2	5,2	5,2	5,3	5,3	5,3
21	7,06	6,95	6	5,8	6	5,6	5,5	5,1	5	5	5,1	5,2	5,3	5,5
22	6,93	6,33	6,1	6	6,2	5,6	5,4	5,3	5,1	5,1	5,2	5,2	5,3	5,4
ORP (mV)	6.10.	7.10.	10.10.	11.10.	13.10.	17.10.	19.10.	21.10.	25.10.	27.10.	31.10.	4.11.	10.11.	24.11.
4	170	120	39	42	29	44	6	-40	-67	-54	-90	-112	-100	-114
5	213	167	60	45	41	26	9	5,3	-72	-16	-74	-102	-70	-96
6	220	173	110	67	60	25	20	30	10	8	-24	-65	-54	-80
7	220	187	142	117	90	20	22	35	22	23	-5	-81	-88	-151
9	224	192	155	135	130	24	25	35	-20	-52	-69	-55	-117	-116
11	225	216	165	150	150	46	21	-4,5	-57	-80	-105	-125	-77	-50
13	225	212	170	160	126	-10	22	56	51	-48	-50	-70	-8	-20
15	233	195	182	173	90	27	33	50,7	11	17	15	8	42	20
17	233	199	120	101	52	30	28	56	36	48	53	55	55	42
19	240	212	25	30	10	11	35	70	75	95	87	87	75	80
20	242	218	42	20	35	46	58	102	91	106	96	100	76	85
21	246	112	40	55	60	63	77	130	112	120	106	111	89	71
22	126	92	39	58	62	67	90	132	114	123	108	114	90	85
cond (μS/cm)	6.10.	7.10.	10.10.	11.10.	13.10.	17.10.	19.10.	21.10.	25.10.	27.10.	31.10.	4.11.	10.11.	24.11.
4	335	227	297	308	290	353	330	325	320	292	274	345	323	159
5	311	270	265	264	290	390	360	350	403	320	436	384	128	85
6	304	268	203	188	220	294	300	305	357	360	417	419	357	200
7	305	267	239	207	188	297	260	251	202	237	193	76	44	30
9	329	306	264	260	200	252	235	170	63	42	26	20	11,7	9,3
11	244	277	250	240	228	94	44	28	20	16	35	19	16,7	10
13	196	214	202	201	196	39	26	21	21	25	23	32	25	23
15	180	191	226	224	145	51	34	30	30	30	31	33	28	27
17	177	185	175	138	73	84	68	63	74	80	75	85	71	62
19	178	179	106	99	109	140	143	151	159	150	165	160	138	130
20	196	191	82	91	127	167	170	175	155	143	145	135	136	166
21	189	169	79	106	125	151	163	165	173	160	176	152	137	184
22	198	111	110	132	171	170	166	176	192	165	167	170	115	61

Tab. 7: Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 2 – korozivzdorná ocel

t (dny)	1	6	9	14	17	21	28	36	43	50
time	11.1.	16.6.	19.1.	24.1.	27.1.	31.1.	7.2.	15.2.	22.2.	29.2.
U=25V I(mA)	7,5	7,5	7,1	5,7	5,9	4,5	4	4,1	3,5	3,4
pH (-)	11.1.	16.6.	19.1.	24.1.	27.1.	31.1.	7.2.	15.2.	22.2.	29.2.
4	8,7	10,7	10,9	10,8	11	11,2	11,3	11,1	11,1	11,1
5	7,5	10,7	10,8	11	11,1	11,1	11	11,3	11	11
6	7,3	10,1	10,3	11,1	11	10,7	10,3	9,8	9,7	9,8
7	7,4	9,7	10,4	10,6	10,4	10,3	10,2	10	9,7	9,4
9	7,5	7,5	7,5	9,7	9,7	9,7	9,2	9,5	9,5	9,6
11	7,3	7	6,2	6,5	7,3	7,3	6,7	6,3	7	8,7
13	7,3	6,9	5,5	5,9	6,5	6	6,1	5,9	6	6
15	7,3	6,4	5,2	5,7	6	5,9	5,8	5,6	5,4	5,3
17	7,4	5,9	5,2	5	5,6	5,4	5,4	5,3	5	4,7
19	7,4	5,3	4,7	5,8	5	5,1	5,2	4,7	4,5	4,5
20	7	5,9	4,3	4	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
21	7,1	5,3	4,3	4,4	4,5	4,6	4,5	4,4	4,4	4,3
22	6,1	4,7	5	5,3	5,1	5,1	5	4,9	4,8	4,7
ORP (mV)	11.1.	16.6.	19.1.	24.1.	27.1.	31.1.	7.2.	15.2.	22.2.	29.2.
4	180	-8	-8	-51	-107	-135	-169	-250	-255	-318
5	215	47	6	6	-45	-57	-92	-144	-195	-210
6	230	78	54	27	-49	-24	-40	-23	-38	-36
7	217	109	70	63	9	12	0	5	-15	-36
9	229	213	184	100	35	7	-44	-16	-44	-58
11	247	240	195	42	-53	-53	-64	24	-155	-236
13	260	275	142	20	-52	20	23	48	64	13
15	262	252	186	157	70	82	71	68	95	89
17	241	169	153	189	96	107	102	92	140	122
19	250	170	189	219	146	163	131	135	175	152
20	256	166	230	290	198	199	179	157	206	170
21	250	229	270	280	206	206	183	170	238	177
22	200	297	250	232	193	202	180	170	236	177
cond (μS/cm)	11.1.	16.6.	19.1.	24.1.	27.1.	31.1.	7.2.	15.2.	22.2.	29.2.
4	176	218	247	378	373	451	526	487	382	383
5	163	209	240	329	376	366	293	306	242	250
6	158	150	160	350	293	190	103	70	57	56
7	151	141	156	182	146	119	85	74	58	55
9	150	144	120	66	69	34	13	39	30	31
11	153	158	62	14	17	13	17	23	17	9
13	156	158	51	22	31	14	31	37	19	25
15	153	132	65	31	37	29	44	55	56	41
17	146	101	88	61	53	37	56	60	61	70
19	141	110	131	74	57	44	60	73	83	97
20	136	104	180	242	209	186	178	189	174	175
21	142	69	139	128	102	78	90	125	107	109
22	94	128	101	55	47	40	28	39	49	58

Tab. 8: Hodnoty pH, ORP, vodivost a proudu pro akváriový test 3 - titan

t (dny)	1	4	9	17	24	32	49	54
time	13.3.	16.3.	21.3.	29.3.	5.4.	13.4.	20.4.	25.4.
U=25V I(mA)	6,26	5,74	5,2	3	2,08	1,6	1,33	1,17
pH (-)	13.3.	16.3.	21.3.	29.3.	5.4.	13.4.	20.4.	25.4.
4	7,27	9,99	9,45	10,08	10,37	10,37	10,31	10,1
5	7,57	9,95	10,13	10,17	10,37	10,4	10,37	10,41
6	7,25	8,99	9,84	10,02	10,28	9,93	9,53	9,81
7	7,43	8,47	10,11	10,09	10,35	10,29	9,76	8,42
9	7,57	8,07	10,06	10,32	10,35	8,23	6,3	6,21
11	7,56	7,87	8,79	10,2	8,61	6,48	5,3	5,12
13	7,62	7,79	8,03	9	7,61	5,36	4,77	4,9
15	7,65	7,75	7,68	6,64	6,45	4,95	4,81	4,82
17	7,68	7,71	7,05	5,35	5,31	4,85	4,73	4,67
19	7,65	7,68	5,86	4,58	4,14	3,97	3,7	3,63
20	7,1	6,61	4,38	3,81	3,73	3,72	3,44	3,49
21	7,39	6,1	3,74	3,58	3,35	3,42	3,17	3,18
22	7,04	4,22	3,6	3,33	3,21	3,39	3,16	3,13
ORP (mV)	13.3.	16.3.	21.3.	29.3.	5.4.	13.4.	20.4.	25.4.
4	210	172	151	-112	-130	-215	-270	-160
5	209	151	120	-30	-15	-15	-85	-111
6	217	168	118	20	48	75	83	23
7	212	188	101	38	60	87	116	137
9	200	190	98	39	64	171	247	204
11	208	191	147	57	147	223	282	239
13	211	185	168	99	194	269	327	271
15	215	188	185	183	240	299	340	294
17	210	190	201	236	285	303	358	238
19	204	191	237	257	245	308	325	290
20	215	200	317	314	309	343	385	306
21	216	201	375	341	375	389	422	341
22	223	289	393	382	430	411	432	370
cond (μS/cm)	13.3.	16.3.	21.3.	29.3.	5.4.	13.4.	20.4.	25.4.
4	217	168	143	139	169	197	144	127
5	167	136	125	120	114	126	133	137
6	157	150	118	106	100	85	85	95
7	156	151	121	102	107	117	93	95
9	157	157	130	116	114	67	37	28
11	156	156	140	117	63	20	11	10
13	155	157	150	89	34	11	10	10
15	155	158	155	52	12	10	4	10
17	172	157	135	15	13	10	10	10
19	156	158	57	19	50	69	77	93
20	168	150	72	95	97	125	135	130
21	157	77	127	161	213	235	176	244
22	156	84	155	280	270	235	216	270

Příloha 2 – Reaktorové testy

Reaktor 1

Tab. 9: Hodnoty pH a vodivosti

Objekt	Datum	Čas (dny)	cond(uS/cm)	cond(uS/cm)	pH(-)	pH(-)
			+	-	+	-
R1 0	5.8.11 15:00	0	894	890	6,23	7,76
R1 1	6.8.11 10:00	1	869	840	6,26	7,74
R1 2	7.8.11 10:00	2	930	890	6,12	7,67
R1 3	8.8.11 10:00	3	984	960	6,05	7,55
R1 4	9.8.11 9:00	4	926	910	5,96	7,44
R1 5	11.8.11 10:00	6	837	830	5,79	7,28
R1 6	12.8.11 10:00	7	834	830	5,75	7,24
R1 7	15.8.11 15:00	10	776	770	5,63	7,11
R1 8	18.8.11 10:00	13	751	750	5,57	7,07
R1 9	19.8.11 9:00	14	724	730	5,43	7,06
R1 10	22.8.2011 10:00	17	704	710	5,2	6,85
R1 11	26.8.2011 9:00	21	674	680	4,89	6,53
R1 12	29.8.2011 8:30	24	676	680	4,73	6,42
R1 13	7.9.2011 9:00	33	695	700	4,3	6,47
R1 14	12.9.2011 11:00	38	709	710	4,13	6,32
R1 15	20.9.2011 9:00	46	1025	1750	3,31	11,91
R1 16	26.9.2011 16:30	52	1180	2160	3,39	11,96
R1 17	4.10.2011. 15:00	61	1176	2150	3,32	11,46

Tab. 10: Hodnoty proudu a napětí v čase

Datum	Čas (dny)	I (mA)	U (V)	P (W)
5.8.11 15:00	0	5	15	0,08
6.8.11 10:00	1	5	15	0,08
7.8.11 10:00	2	6	15	0,09
8.8.11 10:00	3	5	15	0,08
9.8.11 9:00	4	6	15	0,09
11.8.11 10:00	6	5	15	0,08
12.8.11 10:00	7	4	15	0,06
15.8.11 15:00	10	4	15	0,06
18.8.11 10:00	13	4	15	0,06
19.8.11 9:00	14	3	15	0,05
22.8.2011 10:00	17	4	15	0,06
26.8.2011 9:00	21	4	15	0,06
29.8.2011 8:30	24	4	15	0,06
7.9.2011 9:00	33	4	15	0,06
12.9.2011 11:00	38	5	15	0,08
20.9.2011 9:00	46	5	15	0,08
26.9.2011 16:30	52	4	15	0,06
4.10.2011. 15:00	61	4	15	0,06

Tab. 11: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace

Objekt	time	Čas (dny)	cis-1.2-DCE	PCE	TCE	VC
R1 0	5.8.11 15:00	0,00	7918	613	739	0
R1 1	6.8.11 10:00	0,79	7585	591	833	0
R1 2	7.8.11 10:00	1,79	8318	503	929	9
R1 3	8.8.11 10:00	2,79	8036	370	812	8
R1 4	9.8.11 9:00	3,75	7595	315	703	8
R1 5	11.8.11 10:00	5,79	6984	234	584	7
R1 6	12.8.11 10:00	6,79	7097	239	593	7
R1 7	15.8.11 15:00	10,00	5639	146	412	5
R1 8	18.8.11 10:00	12,79	5799	154	429	5
R1 9	19.8.11 9:00	13,75	5182	136	377	4
R1 10	22.8.2011 10:00	16,79	5039	140	376	4
R1 11	26.8.2011 9:00	20,75	2621	73	203	13
R1 12	29.8.2011 8:30	23,72	3248	94	253	17
R1 13	7.9.2011 9:00	32,75	2032	80	182	0
R1 14	12.9.2011 11:00	37,83	1727	80	176	0
R1 15	20.9.2011 9:00	45,75	1417	80	162	0
R1 16	26.9.2011 16:30	52,06	1193	73	141	0
R1 17	4.10.2011. 15:00	61,00	1385,00	91	167	0

Tab. 12: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace

Čas (dny)	cis-1.2-DCE	PCE	TCE	VC
0,00	0,95	1,00	0,09	0
0,79	0,91	0,96	0,10	0
1,79	1,00	0,82	0,11	0
2,79	0,97	0,60	0,10	0
3,75	0,91	0,51	0,08	0
5,79	0,84	0,38	0,07	0
6,79	0,85	0,39	0,07	0
10,00	0,68	0,24	0,05	0
12,79	0,70	0,25	0,05	0
13,75	0,62	0,22	0,05	0
16,79	0,61	0,23	0,05	0
20,75	0,32	0,12	0,02	0
23,72	0,39	0,15	0,03	0
32,75	0,24	0,13	0,02	0
37,83	0,21	0,13	0,02	0
45,75	0,17	0,13	0,02	0
52,06	0,14	0,12	0,02	0
61,00	0,17	0,15	0,02	0

Reaktor 2

Tab. 13: Hodnoty pH a vodivosti

Objekt	Datum	Čas (dny)	cond (μS/cm) +	cond (μS/cm) -	pH(-) +	pH(-) -
R3B 1	23.2.12 13:30	0,00	90,2	94	6	6,69
R3B 2	23.2.12 16:30	0,96	168	94,9	7,43	7,24
R3B 3	24.2.12 9:30	1,77	184	84,7	7,15	7,54
R3B 4	25.2.12 16:00	2,92	188	78,7	6,99	8,72
R3B 5	26.2.12 19:00	4,79	195	75,4	6,81	10,3
R3B 6	27.2.12 17:00	5,83	200	78,9	6,79	10,72
R3B 7	28.2.12 14:00	6,90	204	87,4	6,81	11,07
R3B 8	29.2.12 9:00	8,79	210	114,9	6,86	11,52
R3B 9	1.3.12 11:00	9,90	210	126,4	6,86	11,58
R3B 10	2.3.12 14:00	11,77	209	150,4	6,77	11,72
R3B 11	5.3.12 13:00	12,81	209	160,7	6,72	11,76
R3B 12	5.3.12 15:30	13,79	210	169	6,7	11,82
R3B 13	6.3.12 14:00	14,73	214	177,5	6,71	11,92
R3B 14	7.3.12 12:00	15,77	219	228	6,75	12,04
R3B 15	8.3.12 12:00	18,79	221	240	6,65	12,03
R3B 16	10.3.12 21:00	20,88	226	262	6,64	12,09
R3B 17	12.3.12 13:00	24,88	237	283	6,47	12,15
R3B 18	13.3.12 11:00	26,79	241	305	6,42	12,1
R3B 19	14.3.12 12:00	29,90	253	329	6,24	12,05
R3B 20	14.3.12 17:00	33,88	275	350	6,21	12,12
R3B 21	15.3.12 12:00	39,83	306	403	6,25	12,21
R3B 22	16.3.12 8:00	55,71	358	513	6,36	12,46
R3B 23	18.3.12 17:30	62,79	382	574	6,32	12,47

Tab. 14: Hodnoty proudu a napětí v čase

Datum	Čas (dny)	I (mA)	U (V)	P (W)
23.2.12 13:30	0,00	1,3	20	0,03
23.2.12 16:30	0,96	1,37	20	0,03
24.2.12 9:30	1,77	1,35	20	0,03
25.2.12 16:00	2,92	1,34	20	0,03
26.2.12 19:00	4,79	1,37	20	0,03
27.2.12 17:00	5,83	1,39	20	0,03
28.2.12 14:00	6,90	1,4	20	0,03
29.2.12 9:00	8,79	1,7	20	0,03
1.3.12 11:00	9,90	1,86	20	0,04
2.3.12 14:00	11,77	2,09	20	0,04
5.3.12 13:00	12,81	2,1	20	0,04
5.3.12 15:30	13,79	2,07	20	0,04
6.3.12 14:00	14,73	2,29	20	0,05
7.3.12 12:00	15,77	2,01	20	0,04
8.3.12 12:00	18,79	2,3	20	0,05
10.3.12 21:00	20,88	2,53	20	0,05
12.3.12 13:00	24,88	2,4	20	0,05
13.3.12 11:00	26,79	2,4	20	0,05
14.3.12 12:00	29,90	2,7	20	0,05
14.3.12 17:00	33,88	2,8	20	0,06
15.3.12 12:00	39,83	3,2	20	0,06
16.3.12 8:00	55,71	4,8	20	0,10
16.3.12 17:00	62,79	4,7	20	0,09

Tab. 15: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, kladný

Popisky řádků	Den odběru	Doba trvání (d)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	9.11.2011	0,00	0	16970	0	0
02+	10.11.2011	0,96	0	7707	0	0
03+	11.11.2011	1,77	0	5753	0	0
04+	12.11.2011	2,92	0	5146	0	0
05+	14.11.2011	4,79	79,98	4790	64,61	0
06+	15.11.2011	5,83	86,4	4492	65,57	0
07+	16.11.2011	6,90	86,28	4021	64,76	0
08+	18.11.2011	8,79	99,26	4011	66,64	0
09+	19.11.2011	9,90	80,32	3320	54,03	0
10+	21.11.2011	11,77	83,89	3121	52,66	0
11+	22.11.2011	12,81	81,65	2917	51,95	0
12+	23.11.2011	13,79	79,2	2944	52,78	0
13+	24.11.2011	14,73	66,64	2335	40,68	0
14+	25.11.2011	15,77	66,08	2198	44,44	0
15+	28.11.2011	18,79	66,68	2424	39,12	0
16+	30.11.2011	20,88	68,08	2589	44,05	0
17+	4.12.2011	24,88	48,46	2237	36,02	0
18+	6.12.2011	26,79	51,61	2256	36,92	0
19+	9.12.2011	29,90	43,44	2239	31,95	0
20+	13.12.2011	33,88	31,03	1816	0	0
21+	19.12.2011	39,83	27,17	2026	0	0
22+	4.1.2012	55,71	0	1900	0	0
23+	11.1.2012	62,79	0	1768	0	0

Tab. 16: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, záporný

Popisky řádků	Den odběru+č	Doba trvání (d	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	9.11.2011	0,00	0	17190	0	0
02-	10.11.2011	0,96	0	10140	0	0
03-	11.11.2011	1,77	0	8035	0	0
04-	12.11.2011	2,92	0	1442	0	0
05-	14.11.2011	4,79	84,07	4807	64,64	0
06-	15.11.2011	5,83	83,2	4532	62,22	0
07-	16.11.2011	6,90	85,06	4073	60,57	0
08-	18.11.2011	8,79	87,68	3759	56,77	0
09-	19.11.2011	9,90	96,28	3839	58,63	0
10-	21.11.2011	11,77	96,95	3432	58,91	0
11-	22.11.2011	12,81	90,59	2986	49,34	0
12-	23.11.2011	13,79	93,7	2959	53,72	0
13-	24.11.2011	14,73	86,93	2756	47,48	0
14-	25.11.2011	15,77	84,15	2340	41,25	0
15-	28.11.2011	18,79	83,47	2277	44,98	0
16-	30.11.2011	20,88	89,41	2496	49,46	0
17-	4.12.2011	24,88	75,07	2151	45,18	0
18-	6.12.2011	26,79	79,77	2163	42,87	0
19-	9.12.2011	29,90	88,22	2302	40,16	0
20-	13.12.2011	33,88	72,41	1850	38,19	0
21-	19.12.2011	39,83	81,44	2093	41,06	0
22-	4.1.2012	55,71	64,76	1809	36,75	0
23-	11.1.2012	62,79	0	1768	0	0

Tab. 17: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, slepý

Popisky řádků	Den odběru+č	Doba trvání (d	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
S01	9.11.2011	0,00	0	15920	0	0
S02	10.11.2011	0,96	0	9103	0	0
S03	11.11.2011	1,77	0	644,2	0	0
S04	12.11.2011	2,92	0	7868	0	0
S05	14.11.2011	4,79	77,14	5957	75,66	0
S06	15.11.2011	5,83	81,03	5531	77,28	0
S07	16.11.2011	6,90	80,54	4677	69,87	0
S08	18.11.2011	8,79	89,19	4821	72,54	0
S09	19.11.2011	9,90	81,64	4774	71,77	0
S10	21.11.2011	11,77	80,03	4216	68,39	0
S11	22.11.2011	12,81	83,37	4039	67,45	0
S12	23.11.2011	13,79	86,52	4094	67,73	0
S13	24.11.2011	14,73	73,28	3473	52,53	0
S14	25.11.2011	15,77	67,11	3194	50,04	0
S15	28.11.2011	18,79	69,18	3332	56,71	0
S16	30.11.2011	20,88	72,89	3599	56,66	0
S17	4.12.2011	24,88	54,17	3137	50,02	0
S18	6.12.2011	26,79	51,2	2899	43,29	0
S19	9.12.2011	29,90	58,42	2949	52,11	0
S20	13.12.2011	33,88	45,8	2659	41,72	0
S21	19.12.2011	39,83	43,52	2983	42,79	0
S22	4.1.2012	55,71	28,81	2255	40,27	0
S23	11.1.2012	62,79	0	2424	0	0

Tab. 18: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, kladný

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	9.11.2011	0,00	0	0,99	0,00	0
02+	10.11.2011	0,96	0	0,45	0,00	0
03+	11.11.2011	1,77	0	0,33	0,00	0
04+	12.11.2011	2,92	0	0,30	0,00	0
05+	14.11.2011	4,79	0,81	0,28	0,84	0
06+	15.11.2011	5,83	0,87	0,26	0,85	0
07+	16.11.2011	6,90	0,87	0,23	0,84	0
08+	18.11.2011	8,79	1	0,23	0,86	0
09+	19.11.2011	9,90	0,81	0,19	0,70	0
10+	21.11.2011	11,77	0,85	0,18	0,68	0
11+	22.11.2011	12,81	0,82	0,17	0,67	0
12+	23.11.2011	13,79	0,80	0,17	0,68	0
13+	24.11.2011	14,73	0,67	0,14	0,53	0
14+	25.11.2011	15,77	0,67	0,13	0,58	0
15+	28.11.2011	18,79	0,67	0,14	0,51	0
16+	30.11.2011	20,88	0,69	0,15	0,57	0
17+	4.12.2011	24,88	0,49	0,13	0,47	0
18+	6.12.2011	26,79	0,52	0,13	0,48	0
19+	9.12.2011	29,90	0,44	0,13	0,41	0
20+	13.12.2011	33,88	0,31	0,11	0,00	0
21+	19.12.2011	39,83	0,27	0,12	0,00	0
22+	4.1.2012	55,71	0	0,11	0,00	0
23+	11.1.2012	62,79	0,00	0,10	0,00	0

Tab. 19: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, záporný

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	9.11.2011	0,00	0,00	1	0,00	0
02-	10.11.2011	0,96	0,00	0,59	0,00	0
03-	11.11.2011	1,77	0,00	0,47	0,00	0
04-	12.11.2011	2,92	0,00	0,08	0,00	0
05-	14.11.2011	4,79	0,85	0,28	0,84	0
06-	15.11.2011	5,83	0,84	0,26	0,81	0
07-	16.11.2011	6,90	0,86	0,24	0,78	0
08-	18.11.2011	8,79	0,88	0,22	0,73	0
09-	19.11.2011	9,90	0,97	0,22	0,76	0
10-	21.11.2011	11,77	0,98	0,20	0,76	0
11-	22.11.2011	12,81	0,91	0,17	0,64	0
12-	23.11.2011	13,79	0,94	0,17	0,70	0
13-	24.11.2011	14,73	0,88	0,16	0,61	0
14-	25.11.2011	15,77	0,85	0,14	0,53	0
15-	28.11.2011	18,79	0,84	0,13	0,58	0
16-	30.11.2011	20,88	0,90	0,15	0,64	0
17-	4.12.2011	24,88	0,76	0,13	0,58	0
18-	6.12.2011	26,79	0,80	0,13	0,55	0
19-	9.12.2011	29,90	0,89	0,13	0,52	0
20-	13.12.2011	33,88	0,73	0,11	0,49	0
21-	19.12.2011	39,83	0,82	0,12	0,53	0
22-	4.1.2012	55,71	0,65	0,11	0,48	0
23-	11.1.2012	62,79	0,00	0,10	0,00	0

Tab. 20: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, slepý

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
S01	9.11.2011	0	0,00	0,93	0	0
S02	10.11.2011	0,96	0,00	0,53	0	0
S03	11.11.2011	1,77	0,00	0,04	0	0
S04	12.11.2011	2,92	0,00	0,46	0	0
S05	14.11.2011	4,79	0,78	0,35	0,98	0
S06	15.11.2011	5,83	0,82	0,32	1	0
S07	16.11.2011	6,90	0,81	0,27	0,90	0
S08	18.11.2011	8,79	0,90	0,28	0,94	0
S09	19.11.2011	9,90	0,82	0,28	0,93	0
S10	21.11.2011	11,77	0,81	0,25	0,88	0
S11	22.11.2011	12,81	0,84	0,23	0,87	0
S12	23.11.2011	13,79	0,87	0,24	0,88	0
S13	24.11.2011	14,73	0,74	0,20	0,68	0
S14	25.11.2011	15,77	0,68	0,19	0,65	0
S15	28.11.2011	18,79	0,70	0,19	0,73	0
S16	30.11.2011	20,88	0,73	0,21	0,73	0
S17	4.12.2011	24,88	0,55	0,18	0,65	0
S18	6.12.2011	26,79	0,52	0,17	0,56	0
S19	9.12.2011	29,90	0,59	0,17	0,67	0
S20	13.12.2011	33,88	0,46	0,15	0,54	0
S21	19.12.2011	39,83	0,44	0,17	0,55	0
S22	4.12.2011	55,71	0,29	0,13	0,52	0
S23	11.1.2012	93,63	0,00	0,14	0,00	0

Reaktor 3

Tab. 21: Hodnoty proudu a napětí v čase – reaktor A

Datum	Čas (dny)	I (mA)	U (V)	P (W)
23.2.12 13:30	0,00	3,07	80	0,25
23.2.12 16:30	0,13	3,5	80	0,28
24.2.12 9:30	0,83	5,7	80	0,46
25.2.12 16:00	2,10	5,2	80	0,42
26.2.12 19:00	3,23	4,53	80	0,36
27.2.12 17:00	4,15	4,2	80	0,34
28.2.12 14:00	5,02	4,1	80	0,33
29.2.12 9:00	5,81	4	80	0,32
1.3.12 11:00	6,90	3,8	80	0,30
2.3.12 14:00	8,02	3,7	80	0,30
5.3.12 13:00	10,98	3,48	80	0,28
5.3.12 15:30	11,08	7,1	160	1,14
6.3.12 14:00	12,02	6,9	160	1,10
7.3.12 12:00	12,94	6,8	160	1,09
8.3.12 12:00	13,94	9,2	160	1,47
10.3.12 21:00	16,31	9,23	160	1,48
12.3.12 13:00	17,98	10,9	160	1,74
13.3.12 11:00	18,90	7,91	160	1,27
14.3.12 12:00	19,94	10	115	1,15
14.3.12 17:00	20,15	20	70	1,40
15.3.12 12:00	20,94	20	70	1,40
16.3.12 8:00	21,77	20,02	80	1,60
16.3.12 17:00	22,15	50	154	7,70
18.3.12 17:30	24,17	50	154	7,70
19.3.12 10:00	24,85	50	156	7,80

Tab. 22: Hodnoty proudu a napětí v čase – reaktor B

Datum	Čas (dny)	I (mA)	U (V)	P (W)
23.2.12 13:30	0,00	3,07	40	0,12
23.2.12 16:30	0,13	3	40	0,12
24.2.12 9:30	0,83	2,97	40	0,12
25.2.12 16:00	2,10	2,8	40	0,11
26.2.12 19:00	3,23	2,54	40	0,10
27.2.12 17:00	4,15	2,44	40	0,10
28.2.12 14:00	5,02	2,5	40	0,10
29.2.12 9:00	5,81	2,5	40	0,10
1.3.12 11:00	6,90	2,4	40	0,10
2.3.12 14:00	8,02	1,4	40	0,06
5.3.12 13:00	10,98	2,36	40	0,09
5.3.12 15:30	11,08	7,54	120	0,90
6.3.12 14:00	12,02	7,3	120	0,88
7.3.12 12:00	12,94	7,1	120	0,85
8.3.12 12:00	13,94	7,09	120	0,85
10.3.12 21:00	16,31	8,47	120	1,02
12.3.12 13:00	17,98	8,84	120	1,06
13.3.12 11:00	18,90	7,45	120	0,89
14.3.12 12:00	19,94	7	75	0,53
14.3.12 17:00	20,15	15	55	0,83
15.3.12 12:00	20,94	15	55	0,83
16.3.12 8:00	21,77	14,98	55	0,82
16.3.12 17:00	22,15	30	91	2,73
18.3.12 17:30	24,17	30	91	2,73
19.3.12 10:00	24,85	30	103	3,09

Tab. 23: Hodnoty pH, vodivosti a ORP – reaktor A

Objekt	Datum	Čas (dny)	ORP (mV) +	ORP (mV) -	pH (-) +	pH (-) -	cond (μS/cm) +	cond (μS/cm) -
R3A 1	23.2.12 13:30	0,00	100	100				
R3A 2	23.2.12 16:30	0,13	37	23				
R3A 3	24.2.12 9:30	0,83	25	12				
R3A 4	25.2.12 16:00	2,10	41	36				
R3A 5	26.2.12 19:00	3,23	34	27				
R3A 6	27.2.12 17:00	4,15	37	32				
R3A 7	28.2.12 14:00	5,02	44	38				
R3A 8	29.2.12 9:00	5,81	46	36				
R3A 9	1.3.12 11:00	6,90	51	35				
R3A 10	2.3.12 14:00	8,02	-1	-10				
R3A 11	5.3.12 13:00	10,98	-18	-30				
R3A 12	5.3.12 15:30	11,08	-25	-32				
R3A 13	6.3.12 14:00	12,02	-15	-38				
R3A 14	7.3.12 12:00	12,94	-31	-58	6,9	6,9	72	75
R3A 15	8.3.12 12:00	13,94	-5	-52	7	8	69	73
R3A 16	10.3.12 21:00	16,31	-30	-151	6,21	10,74	116	219
R3A 17	12.3.12 13:00	17,98	-4	-181	6,21	10,94	81	170
R3A 18	13.3.12 11:00	18,90	2	-124	6,33	10,53	69	131
R3A 19	14.3.12 12:00	19,94	19	-124	6,01	10,48	74	144
R3A 20	14.3.12 17:00	20,15	-7	-153	6,4	10,82	376	428
R3A 21	15.3.12 12:00	20,94	-50	-367	6,03	11,7	506	876
R3A 22	16.3.12 8:00	21,77	-48	-242	6,1	11,88	518	1080
R3A 23	18.3.12 17:30	24,17	-102	-440	6,4	11,88	525	1405
R3A 24	19.3.12 10:00	24,85	-69	-320	6,09	12,04	516	1401

Tab. 24: Hodnoty pH, vodivosti a ORP – reaktor B

Objekt	Datum	Čas (dny)	ORP (mV) +	ORP (mV) -	pH (-) +	pH (-) -	cond (μS/cm) +	cond (μS/cm) -
R3B 1	23.2.12 13:30	0,00	150	147				
R3B 2	23.2.12 16:30	0,13	66	64				
R3B 3	24.2.12 9:30	0,83	34	31				
R3B 4	25.2.12 16:00	2,10	41	37				
R3B 5	26.2.12 19:00	3,23	58	44				
R3B 6	27.2.12 17:00	4,15	58	46				
R3B 7	28.2.12 14:00	5,02	59	47				
R3B 8	29.2.12 9:00	5,81	57	42				
R3B 9	1.3.12 11:00	6,90	56	34				
R3B 10	2.3.12 14:00	8,02	29	15				
R3B 11	5.3.12 13:00	10,98	-3	-30				
R3B 12	5.3.12 15:30	11,08	-15	-45				
R3B 13	6.3.12 14:00	12,02	-10	-30				
R3B 14	7.3.12 12:00	12,94	-14	-78	6,9	6,8	68	104
R3B 15	8.3.12 12:00	13,94	-27	-40	6,6	6,9	103	108
R3B 16	10.3.12 21:00	16,31	0	-115	6,64	10,67	160	180
R3B 17	12.3.12 13:00	17,98	-37	-144	6,42	10,88	185	196
R3B 18	13.3.12 11:00	18,90	5	-103	6,33	9,21	112	123
R3B 19	14.3.12 12:00	19,94	30	-93	6,27	10,62	140	174
R3B 20	14.3.12 17:00	20,15	8	-114	6,03	9,97	456	429
R3B 21	15.3.12 12:00	20,94	27	-217	6,17	11,72	522	810
R3B 22	16.3.12 8:00	21,77	28	-198	6,15	11,79	541	950
R3B 23	18.3.12 17:30	24,17	25	-356	5,9	11,99	585	1507
R3B 24	19.3.12 10:00	24,85	-12	-315	6,36	12,06	573	1452

Tab. 25: Hodnoty pH, vodivosti a ORP - slepý reaktor

Objekt	Datum	Čas (dny)	ORP(mV)	pH (-)	cond(μS/cm)
R3S 1	23.2.12 13:30	0,00	152	7,10	
R3S 2	23.2.12 16:30	0,13	90	7,11	
R3S 3	24.2.12 9:30	0,83	58	7,10	
R3S 4	25.2.12 16:00	2,10	57	7,00	
R3S 5	26.2.12 19:00	3,23	80	7,15	
R3S 6	27.2.12 17:00	4,15	65	7,30	
R3S 7	28.2.12 14:00	5,02	58	7,20	
R3S 8	29.2.12 9:00	5,81	67	7,18	
R3S 9	1.3.12 11:00	6,90	70	7,20	
R3S 10	2.3.12 14:00	8,02	40	7,29	
R3S 11	5.3.12 13:00	10,98	72	7,40	
R3S 12	5.3.12 15:30	11,08	45	7,41	
R3S 13	6.3.12 14:00	12,02	23	7,40	
R3S 14	7.3.12 12:00	12,94	5	6,90	119
R3S 15	8.3.12 12:00	13,94	3	6,80	120
R3S 16	10.3.12 21:00	16,31	35	7,81	171
R3S 17	12.3.12 13:00	17,98	35	7,75	120
R3S 18	13.3.12 11:00	18,90	25	7,42	118
R3S 19	14.3.12 12:00	19,94	44	7,88	120
R3S 20	14.3.12 17:00	20,15	13	7,63	123
R3S 21	15.3.12 12:00	20,94	5	7,66	125
R3S 22	16.3.12 8:00	21,77	-10	7,73	123
R3S 23	18.3.12 17:30	24,17	-71	7,84	132
R3S 24	19.3.12 10:00	24,85	-40	7,74	125

Tab. 26: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, kladný A

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	23.2.12 13:30	0,00	0	5783	0	0
02+	23.2.12 16:30	0,13	0	6417	0	0
03+	24.2.12 9:30	0,83	0	5276	0	0
04+	25.2.12 16:00	2,10	0	4729	0	0
05+	26.2.12 19:00	3,23	0	4385	33	0
06+	27.2.12 17:00	4,15	0	3039	0	0
07+	28.2.12 14:00	5,02	14	3805	38	0
08+	29.2.12 9:00	5,81	0	2445	10	0
09+	1.3.12 11:00	6,90	0	2665	0	0
10+	2.3.12 14:00	8,02	0	3143	51	0
11+	5.3.12 13:00	10,98	0	3034	46	0
12+	5.3.12 15:30	11,08	0	2926	46	0
13+	6.3.12 14:00	12,02	0	2481	41	0
14+	7.3.12 12:00	12,94	0	2415	40	0
15+	8.3.12 12:00	13,94	0	2348	35	0
16+	10.3.12 21:00	16,31	0	2041	33	0
17+	12.3.12 13:00	17,98	0	2031	32	0
18+	13.3.12 11:00	18,90	0	1889	29	0
19+	14.3.12 12:00	19,94	0	1367	0	0
20+	14.3.12 17:00	20,15	0	2206	31	0
21+	15.3.12 12:00	20,94	0	1854	27	0
22+	16.3.12 8:00	21,77	0	1654	23	0
23+	18.3.12 17:30	24,17	0	1623	24	0
24+	19.3.2012	24,44	0	1608	25	0
25+	20.3.2012 15:30	26,08	0	1442	22	0
26+	21.3.2012 14:30	27,04	0	1356	20	0

Tab. 27: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, záporný A

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	23.2.12 13:30	0,00	0	6530	0	0
02-	23.2.12 16:30	0,13	0	8187	0	0
03-	24.2.12 9:30	0,83	0	5848	0	0
04-	25.2.12 16:00	2,10	0	5432	11	0
05-	26.2.12 19:00	3,23	0	4910	29	0
06-	27.2.12 17:00	4,15	10	4673	23	0
07-	28.2.12 14:00	5,02	15	4011	39	0
08-	29.2.12 9:00	5,81	0	3858	45	0
09-	1.3.12 11:00	6,90	13	3609	25	0
10-	2.3.12 14:00	8,02	0	2963	48	0
11-	5.3.12 13:00	10,98	0	2703	43	0
12-	5.3.12 15:30	11,08	0	2710	42	0
13-	6.3.12 14:00	12,02	0	2660	43	0
14-	7.3.12 12:00	12,94	0	2123	34	0
15-	8.3.12 12:00	13,94	0	2296	34	0
16-	10.3.12 21:00	16,31	0	2324	36	0
17-	12.3.12 13:00	17,98	0	2184	33	0
18-	13.3.12 11:00	18,90	0	2017	32	0
19-	14.3.12 12:00	19,94	0	1383	0	0
20-	14.3.12 17:00	20,15	0	1995	31	0
21-	15.3.12 12:00	20,94	0	1754	30	0
22-	16.3.12 8:00	21,77	0	1790	28	0
23-	18.3.12 17:30	24,17	0	1645	28	0
24-	19.3.2012	24,44	0	1516	29	0
25-	20.3.2012 15:30	26,08	0	1522	31	0
26-	21.3.2012 14:30	27,04	0	1444	29	0

Tab. 28: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, slepý

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
S01	23.2.12 13:30	0,00	0	5404	0	0
S02	23.2.12 16:30	0,13	0	7348	0	0
S03	24.2.12 9:30	0,83	0	5517	0	0
S04	25.2.12 16:00	2,10	0	5876	15	0
S05	26.2.12 19:00	3,23	0	6425	36	0
S06	27.2.12 17:00	4,15	0	4592	0	0
S07	28.2.12 14:00	5,02	0	5315	40	0
S08	29.2.12 9:00	5,81	0	6490	53	0
S09	1.3.12 11:00	6,90	0	3907	0	0
S10	2.3.12 14:00	8,02	0	4534	57	0
S11	5.3.12 13:00	10,98	0	4058	54	0
S12	5.3.12 15:30	11,08	0	4027	48	0
S13	6.3.12 14:00	12,02	0	4060	54	0
S14	7.3.12 12:00	12,94	0	3576	48	0
S15	8.3.12 12:00	13,94	0	3855	50	0
S16	10.3.12 21:00	16,31	0	3068	44	0
S17	12.3.12 13:00	17,98	0	3036	41	0
S18	13.3.12 11:00	18,90	0	2965	42	0
S19	14.3.12 12:00	19,94	0	2080	30	0
S20	14.3.12 17:00	20,15	0	3207	43	0
S21	15.3.12 12:00	20,94	0	2641	38	0
S22	16.3.12 8:00	21,77	0	2715	38	0
S23	18.3.12 17:30	24,17	0	2693	37	0
S24	19.3.2012	24,44	0	2600	36	0
S25	20.3.2012 15:30	26,08	0	2323	36	0
S26	21.3.2012 14:30	27,04	0	2498	38	0

Tab. 29: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, kladný B

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	23.2.12 13:30	0,00	0	5104	0	0
02+	23.2.12 16:30	0,13	0	3381	0	0
03+	24.2.12 9:30	0,83	0	6463	0	0
04+	25.2.12 16:00	2,10	0	5742	0	0
05+	26.2.12 19:00	3,23	0	4859	30	0
06+	27.2.12 17:00	4,15	0	3390	0	0
07+	28.2.12 14:00	5,02	0	3692	36	0
08+	29.2.12 9:00	5,81	0	4449	48	0
09+	1.3.12 11:00	6,90	0	3031	9	0
10+	2.3.12 14:00	8,02	0	3262	52	0
11+	5.3.12 13:00	10,98	0	3065	50	0
12+	5.3.12 15:30	11,08	0	3112	48	0
13+	6.3.12 14:00	12,02	0	2826	47	0
14+	7.3.12 12:00	12,94	0	2746	43	0
15+	8.3.12 12:00	13,94	0	2632	41	0
16+	10.3.12 21:00	16,31	0	2456	39	0
17+	12.3.12 13:00	17,98	0	2612	44	0
18+	13.3.12 11:00	18,90	0	1992	32	0
19+	14.3.12 12:00	19,94	0	1449	0	0
20+	14.3.12 17:00	20,15	0	2129	33	0
21+	15.3.12 12:00	20,94	0	1696	26	0
22+	16.3.12 8:00	21,77	0	1897	26	0
23+	18.3.12 17:30	24,17	0	1886	27	0
24+	19.3.2012	24,44	0	1873	29	0
25+	20.3.2012 15:30	26,08	0	1646	24	0
26+	21.3.2012 14:30	27,04	0	1614	26	0

Tab. 30: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – reálná koncentrace, záporný B

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	23.2.12 13:30	0,00	0	6256	0	0
02-	23.2.12 16:30	0,13	0	7723	0	0
03-	24.2.12 9:30	0,83	0	3333	0	0
04-	25.2.12 16:00	2,10	0	4623	6	0
05-	26.2.12 19:00	3,23	0	4876	32	0
06-	27.2.12 17:00	4,15	0	3248	0	0
07-	28.2.12 14:00	5,02	0	3839	35	0
08-	29.2.12 9:00	5,81	0	4196	51	0
09-	1.3.12 11:00	6,90	0	2997	12	0
10-	2.3.12 14:00	8,02	0	3402	55	0
11-	5.3.12 13:00	10,98	0	3398	49	0
12-	5.3.12 15:30	11,08	0	3140	50	0
13-	6.3.12 14:00	12,02	0	2872	48	0
14-	7.3.12 12:00	12,94	0	2588	45	0
15-	8.3.12 12:00	13,94	0	3039	48	0
16-	10.3.12 21:00	16,31	0	2363	38	0
17-	12.3.12 13:00	17,98	0	2276	37	0
18-	13.3.12 11:00	18,90	0	2179	34	0
19-	14.3.12 12:00	19,94	0	1470	0	0
20-	14.3.12 17:00	20,15	0	2215	38	0
21-	15.3.12 12:00	20,94	0	2017	34	0
22-	16.3.12 8:00	21,77	0	2075	34	0
23-	18.3.12 17:30	24,17	0	1742	31	0
24-	19.3.2012	24,44	0	1718	32	0
25-	20.3.2012 15:30	26,08	0	1923	38	0
26-	21.3.2012 14:30	27,04	0	1617	33	0

Tab. 31: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, kladný A

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	23.2.12 13:30	0,00	0,00	0,71	0,00	0
02+	23.2.12 16:30	0,13	0,00	0,78	0,00	0
03+	24.2.12 9:30	0,83	0,00	0,64	0,00	0
04+	25.2.12 16:00	2,10	0,00	0,58	0,00	0
05+	26.2.12 19:00	3,23	0,00	0,54	0,58	0
06+	27.2.12 17:00	4,15	0,00	0,37	0,63	0
07+	28.2.12 14:00	5,02	1,00	0,46	0,67	0
08+	29.2.12 9:00	5,81	0,00	0,30	0,49	0
09+	1.3.12 11:00	6,90	0,00	0,33	0,76	0
10+	2.3.12 14:00	8,02	0,00	0,38	0,90	0
11+	5.3.12 13:00	10,98	0,00	0,37	0,81	0
12+	5.3.12 15:30	11,08	0,00	0,36	0,80	0
13+	6.3.12 14:00	12,02	0,00	0,30	0,73	0
14+	7.3.12 12:00	12,94	0,00	0,29	0,70	0
15+	8.3.12 12:00	13,94	0,00	0,29	0,62	0
16+	10.3.12 21:00	16,31	0,00	0,25	0,58	0
17+	12.3.12 13:00	17,98	0,00	0,25	0,56	0
18+	13.3.12 11:00	18,90	0,00	0,23	0,51	0
19+	14.3.12 12:00	19,94	0,00	0,17	0,53	0
20+	14.3.12 17:00	20,15	0,00	0,27	0,54	0
21+	15.3.12 12:00	20,94	0,00	0,23	0,48	0
22+	16.3.12 8:00	21,77	0,00	0,20	0,40	0
23+	18.3.12 17:30	24,17	0,00	0,20	0,42	0
24+	19.3.2012	24,44	0,00	0,20	0,44	0
25+	20.3.2012 15:30	26,08	0,00	0,18	0,39	0
26+	21.3.2012 14:30	27,04	0,00	0,17	0,36	0

Tab. 32: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, záporný A

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	23.2.12 13:30	0,00	0,00	0,80	0,00	0
02-	23.2.12 16:30	0,13	0,00	1,00	0,00	0
03-	24.2.12 9:30	0,83	0,00	0,71	0,00	0
04-	25.2.12 16:00	2,10	0,00	0,66	0,19	0
05-	26.2.12 19:00	3,23	0,00	0,60	0,51	0
06-	27.2.12 17:00	4,15	0,71	0,57	0,41	0
07-	28.2.12 14:00	5,02	1,00	0,49	0,69	0
08-	29.2.12 9:00	5,81	0,00	0,47	0,79	0
09-	1.3.12 11:00	6,90	0,90	0,44	0,43	0
10-	2.3.12 14:00	8,02	0,00	0,36	0,84	0
11-	5.3.12 13:00	10,98	0,00	0,33	0,76	0
12-	5.3.12 15:30	11,08	0,00	0,33	0,73	0
13-	6.3.12 14:00	12,02	0,00	0,32	0,76	0
14-	7.3.12 12:00	12,94	0,00	0,26	0,60	0
15-	8.3.12 12:00	13,94	0,00	0,28	0,59	0
16-	10.3.12 21:00	16,31	0,00	0,28	0,64	0
17-	12.3.12 13:00	17,98	0,00	0,27	0,58	0
18-	13.3.12 11:00	18,90	0,00	0,25	0,56	0
19-	14.3.12 12:00	19,94	0,00	0,17	0,55	0
20-	14.3.12 17:00	20,15	0,00	0,24	0,55	0
21-	15.3.12 12:00	20,94	0,00	0,21	0,53	0
22-	16.3.12 8:00	21,77	0,00	0,22	0,49	0
23-	18.3.12 17:30	24,17	0,00	0,20	0,49	0
24-	19.3.2012	24,44	0,00	0,19	0,51	0
25-	20.3.2012 15:30	26,08	0,00	0,19	0,54	0
26-	21.3.2012 14:30	27,04	0,00	0,18	0,51	0

Tab. 33: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, slepý

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
S01	23.2.12 13:30	0,00	0	0,74	0,00	0
S02	23.2.12 16:30	0,13	0	1,00	0,00	0
S03	24.2.12 9:30	0,83	0	0,75	0,00	0
S04	25.2.12 16:00	2,10	0	0,79	0,26	0
S05	26.2.12 19:00	3,23	0	0,87	0,63	0
S06	27.2.12 17:00	4,15	0	0,62	0,69	0
S07	28.2.12 14:00	5,02	0	0,72	0,70	0
S08	29.2.12 9:00	5,81	0	0,88	0,94	0
S09	1.3.12 11:00	6,90	0	0,53	0,99	0
S10	2.3.12 14:00	8,02	0	0,62	1,00	0
S11	5.3.12 13:00	10,98	0	0,55	0,94	0
S12	5.3.12 15:30	11,08	0	0,55	0,85	0
S13	6.3.12 14:00	12,02	0	0,55	0,96	0
S14	7.3.12 12:00	12,94	0	0,49	0,85	0
S15	8.3.12 12:00	13,94	0	0,52	0,89	0
S16	10.3.12 21:00	16,31	0	0,42	0,78	0
S17	12.3.12 13:00	17,98	0	0,41	0,73	0
S18	13.3.12 11:00	18,90	0	0,40	0,73	0
S19	14.3.12 12:00	19,94	0	0,28	0,53	0
S20	14.3.12 17:00	20,15	0	0,44	0,76	0
S21	15.3.12 12:00	20,94	0	0,36	0,67	0
S22	16.3.12 8:00	21,77	0	0,37	0,67	0
S23	18.3.12 17:30	24,17		0,36	0,65	0
S24	19.3.2012	24,44	0	0,35	0,63	0
S25	20.3.2012 15:30	26,08	0	0,32	0,63	0
S26	21.3.2012 14:30	27,04	0	0,34	0,66	0

Tab. 34: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, kladný B

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01+	23.2.12 13:30	0,00	0	0,62	0,00	0
02+	23.2.12 16:30	0,13	0	0,41	0,00	0
03+	24.2.12 9:30	0,83	0	0,79	0,00	0
04+	25.2.12 16:00	2,10	0	0,70	0,00	0
05+	26.2.12 19:00	3,23	0	0,59	0,53	0
06+	27.2.12 17:00	4,15	0	0,41	0,59	0
07+	28.2.12 14:00	5,02	0	0,45	0,63	0
08+	29.2.12 9:00	5,81	0	0,54	0,84	0
09+	1.3.12 11:00	6,90	0	0,37	0,51	0
10+	2.3.12 14:00	8,02	0	0,40	0,92	0
11+	5.3.12 13:00	10,98	0	0,37	0,87	0
12+	5.3.12 15:30	11,08	0	0,38	0,85	0
13+	6.3.12 14:00	12,02	0	0,35	0,83	0
14+	7.3.12 12:00	12,94	0	0,34	0,76	0
15+	8.3.12 12:00	13,94	0	0,32	0,72	0
16+	10.3.12 21:00	16,31	0	0,30	0,68	0
17+	12.3.12 13:00	17,98	0	0,32	0,78	0
18+	13.3.12 11:00	18,90	0	0,24	0,57	0
19+	14.3.12 12:00	19,94	0	0,18	0,57	0
20+	14.3.12 17:00	20,15	0	0,26	0,58	0
21+	15.3.12 12:00	20,94	0	0,21	0,46	0
22+	16.3.12 8:00	21,77	0	0,23	0,46	0
23+	18.3.12 17:30	24,17	0	0,23	0,48	0
24+	19.3.2012	24,44	0	0,23	0,51	0
25+	20.3.2012 15:30	26,08	0	0,20	0,43	0
26+	21.3.2012 14:30	27,04	0	0,20	0,46	0

Tab. 35: Hodnoty detekovaných chlorovaných uhlovodíků – normovaná koncentrace, záporný B

Popisky řádků	Den odběru+čas	Doba trvání (dny)	cis-1,2-DCE	PCE	TCE	vinylchlorid
01-	23.2.12 13:30	0,00	0	0,76	0,00	0
02-	23.2.12 16:30	0,13	0	0,94	0,00	0
03-	24.2.12 9:30	0,83	0	0,41	0,00	0
04-	25.2.12 16:00	2,10	0	0,56	0,11	0
05-	26.2.12 19:00	3,23	0	0,60	0,57	0
06-	27.2.12 17:00	4,15	0	0,40	0,59	0
07-	28.2.12 14:00	5,02	0	0,47	0,61	0
08-	29.2.12 9:00	5,81	0	0,51	0,90	0
09-	1.3.12 11:00	6,90	0	0,37	0,72	0
10-	2.3.12 14:00	8,02	0	0,42	0,97	0
11-	5.3.12 13:00	10,98	0	0,41	0,86	0
12-	5.3.12 15:30	11,08	0	0,38	0,88	0
13-	6.3.12 14:00	12,02	0	0,35	0,85	0
14-	7.3.12 12:00	12,94	0	0,32	0,79	0
15-	8.3.12 12:00	13,94	0	0,37	0,85	0
16-	10.3.12 21:00	16,31	0	0,29	0,68	0
17-	12.3.12 13:00	17,98	0	0,28	0,65	0
18-	13.3.12 11:00	18,90	0	0,27	0,60	0
19-	14.3.12 12:00	19,94	0	0,18	0,63	0
20-	14.3.12 17:00	20,15	0	0,27	0,66	0
21-	15.3.12 12:00	20,94	0	0,25	0,60	0
22-	16.3.12 8:00	21,77	0	0,25	0,60	0
23-	18.3.12 17:30	24,17	0	0,21	0,55	0
24-	19.3.2012	24,44	0	0,21	0,55	0
25-	20.3.2012 15:30	26,08	0	0,23	0,68	0
26-	21.3.2012 14:30	27,04	0	0,20	0,58	0